

Treball de Fi de Grau  
**Grau en Enginyeria en Tecnologies  
Industrials**

**Materials energètics en estat sòlid per a  
dispositius de refrigeració**

**MEMÒRIA**

**Autor:** Marc Cuadrillero Porqueras  
**Director:** Josep Lluís Tamarit Mur  
**Co-director:** Pol Lloveras Muntané  
**Convocatòria:** Gener 2017



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



## Resum

L'aplicació d'un camp de pressió hidrostàtica a un sòlid en condicions adiabàtiques causa importants canvis de temperatura i en condicions isoterms causa canvis d'entropia. Aquest fenomen es coneix amb el nom d'efecte barocalòric i és l'origen d'una línia d'investigació actual que busca noves tecnologies en el disseny d'aparells de refrigeració més eficients i respectuosos amb el medi ambient, basades en la utilització de sòlids enlloc de gasos degut als problemes de contaminació i de gestió de residus que provoquen aquests.

En aquest treball s'estudien les magnituds de l'efecte barocalòric, associat a la transició de primer ordre sòlid-sòlid en què la fase d'alta temperatura presenta desordre orientacional respecte de la de baixa, de dos materials, l'1-adamantanol i el 2-adamantanol. A priori, els dos compostos presenten propietats prometedores per ser candidats a ser utilitzats en un cicle de refrigeració ja que la seves transicions són molt energètiques perquè involucren el desordre orientacional de les seves molècules. Per trobar aquestes propietats, s'han dut a terme una sèrie d'experiments d'anàlisi tèrmic diferencial (DTA) sota pressió hidrostàtica aplicada fins a 2.5 kbar i s'han calculat valors energètics d'una implantació d'un cicle de refrigeració amb aquests dos derivats dels adamantans .

Els resultats experimentals obtinguts han mostrat una variació d'entropia isoterma ( $\Delta S_{iso}$ ) mitjana a la transició en el rang de pressions d'entre 0 i 2.5 kbar de 196 J/(K·kg) i de 53 J/(K·kg) per l'1-adamantanol i pel 2-adamantanol respectivament. Pel que fa als canvis de temperatura adiabàtic els valors a 2.5 kbar són de 10 i 4 K respectivament. Aquests valors són molt grans, sobretot els del primer material, comparats amb altres compostos [1] que difícilment arriben als 100 J/(K·kg) i en conseqüència els fan ser uns candidats potencialment adequats per a ser usats en una dispositiu de refrigeració.



# Sumari

<b>Resum .....</b>	<b>1</b>
<b>Sumari .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Introducció .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Fonaments físics del treball.....</b>	<b>7</b>
2.1. Principis termodinàmics del cicle de refredament.....	7
2.2. Transicions de primer ordre en sòlids.....	8
2.3. Principis barocalòrics en sòlids.....	9
2.3.1. Variació d'entropia isoterma ( $\Delta S_{iso}$ ) i de temperatura adiabàtica ( $\Delta T_{ad}$ ).....	9
2.3.2. Relació de Clausius Clapeyron.....	11
2.4. Efectes barocalòrics en màquines de refrigeració .....	11
2.4.1. Histèresi .....	12
2.4.2. Reversibilitat .....	13
<b>3. Anàlisi dels materials del treball .....</b>	<b>14</b>
3.1. 1-adamantanol .....	14
3.2. 2-adamantanol .....	14
<b>4. Metodologia.....</b>	<b>16</b>
4.1. Tècniques experimentals .....	16
4.1.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	16
4.1.1.1. Principi de funcionament.....	16
4.1.1.2. Descripció del dispositiu .....	18
4.1.2. HP – DTA (High pressure – Differential Thermal Analysis) .....	19
4.1.2.1. Principi de funcionament.....	19
4.1.2.2. Descripció del dispositiu .....	19
4.2. Procediment experimental.....	22
4.2.1. Preparació de càpsules.....	22
4.2.2. Experiments realitzats .....	22
<b>5. Anàlisi de dades .....</b>	<b>24</b>
5.1. Integració dels pics.....	24
5.2. Ajustos de pressió .....	25
5.3. Calibratge.....	25
5.4. Addició de la capacitat calorífica ( $C$ ) .....	27
<b>6. Resultats i discussió.....</b>	<b>29</b>
6.1. Valors extrets del DSC: $\Delta H$ i $\Delta S$ .....	29
6.2. Valors extrets del DTA .....	30

6.2.1.	Variacions d'entalpia ( $\Delta H$ ) i d'entropia ( $\Delta S$ ) a la transició .....	37
6.2.2.	$T$ - $P$ i $dT/dp$ .....	43
6.2.3.	Clausius-Clapeyron .....	44
<b>6.3.</b>	<b>Efecte barocalòric.....</b>	<b>45</b>
6.3.1.	Variació d'entropia isoterma ( $\Delta S_{\text{iso}}$ ) i variació de temperatura adiabàtica ( $\Delta T_{\text{ad}}$ )..	45
6.3.2.	Inclusió de $C$ al càlcul de l'efecte barocalòric .....	49
<b>6.4.</b>	<b>Implementació en cicles de refrigeració.....</b>	<b>52</b>
6.4.1.	Reversibilitat .....	52
6.4.2.	RC (Refrigeration Capacity).....	52
<b>6.5.</b>	<b>Viabilitat econòmica i ambiental.....</b>	<b>55</b>
6.5.1.	Impacte ambiental.....	56
6.5.2.	Impacte social .....	56
6.5.3.	Impacte econòmic.....	57
<b>7.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>60</b>
<b>8.</b>	<b>Annex .....</b>	<b>62</b>
	Annex 1: Línies de base de la integració de pics.....	62
	Annex 2: Fotografies de les càpsules.....	65
	Annex 3: Càlcul dels paràmetres de calibratge .....	66
	<b>Agraïments .....</b>	<b>67</b>
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>68</b>

# 1. Introducció

Les màquines i els sistemes de refrigeració han estat essencials en el desenvolupament tecnològic de la humanitat des de la seva aparició fa uns dos segles. Factors vitals de la societat com ara l'alimentació i el seu transport, la medicina i el benestar han evolucionat gràcies a la possibilitat d'aconseguir temperatures inferiors a les de l'ambient. A més, la globalització actual provoca que aquesta tecnologia encara adquireixi més importància ja que, per exemple, causa el trasllat de grans mercaderies que s'han de conservar a baixes temperatures d'una punta del món a l'altra o també l'aparició de zones del planeta amb gran nivell econòmic situades en climes extrems, com ara els països dels emirats àrabs, que requereixen grans i moderns sistemes d'aire condicionat. És per això que la comunitat científica treballa en la manera d'optimitzar aquests sistemes de refrigeració.

Actualment, la gran majoria d'aquests dispositius basen el seu funcionament en cicles de compressió i descompressió d'uns fluids anomenats refrigerants en els que s'utilitza el calor latent dels canvis de fase líquid-gas per tal de dur a terme l'intercanvi de calor desitjat. Aquesta tecnologia ofereix unes prestacions i una eficiència bastant bones però presenta una sèrie d'inconvenients que preocupen en una societat cada vegada més conscienciada en el respecte pel medi ambient.

En primer lloc, la majoria d'aquests fluids refrigerants estaven compostos de clorofluorocarbonats (CFC), una substància causant del forat de la capa d'ozó. Per tant, qualsevol emissió accidental o fuga no controlada comportava un greu perjudici mediambiental. Els CFC van ser prohibits i van ser substituïts per altres gasos precisament per evitar danyar la capa d'ozó. Tanmateix, aquests nous gasos, els hidrofluorocarbonis (HFC) contribueixen significativament en l'escalfament global del planeta.

En segon lloc, al tractar-se de fluids, s'enfronten a la problemàtica de les fuites en els circuits i conseqüentment a la gestió posterior d'aquests residus. Més encara tenint en compte l'alt grau contaminant de la majoria dels compostos utilitzats explicat anteriorment.

A la vista dels problemes que suposen els gasos en dispositius de refrigeració, sorgeix la idea d'utilitzar sòlids per fer el cicle de compressió ja que eliminarien el problema de les fuites i es podrien escollir materials no contaminants. Però, de la mateixa manera que no tots els fluids són vàlids per fer el cicle, els sòlids també han de posseir unes característiques físiques determinades per ser escollits. En aquest sentit, tenint present que no interessa que es produeixi un canvi d'estat sòlid-líquid (precisament per evitar els problemes dels fluids) i que els ratis de compressió dels sòlids són baixos i per tant poc energètics, s'hauran de buscar materials que experimentin una transició entre dues fases sòlides per aprofitar aquest calor latent de canvi de fase a l'igual que amb la líquid-vapor dels refrigerants actuals.

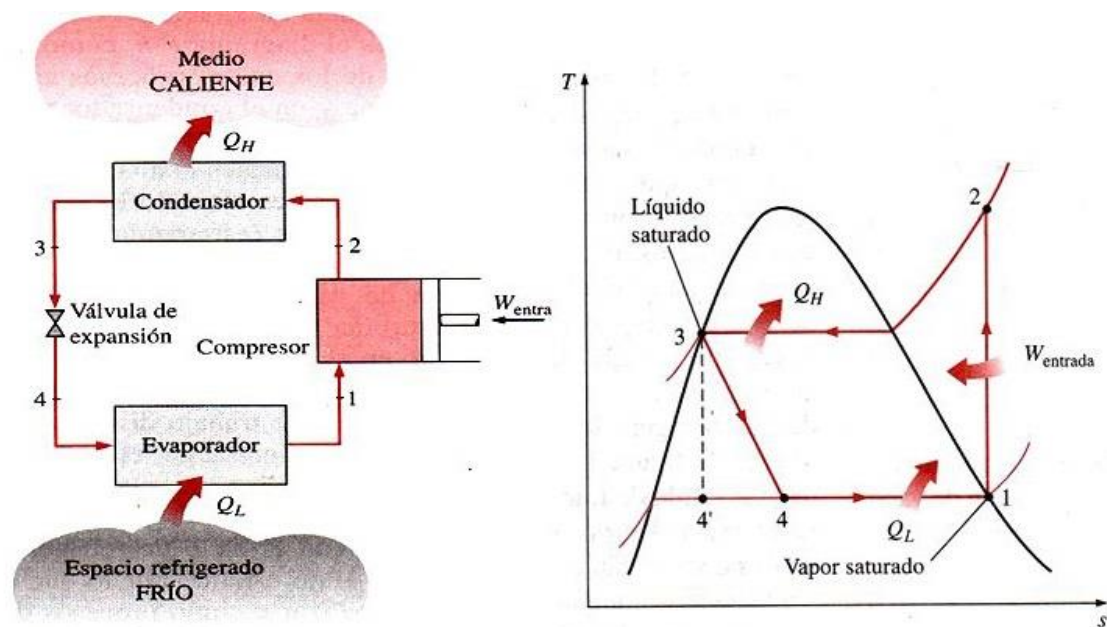
Així doncs, s'han dut a terme diferents treballs [2] - [8] per determinar la idoneïtat de diversos materials sòlids per ser utilitzats en cicles de refrigeració. En aquest treball, es seguirà la línia d'aquests estudis anteriors i s'analitzaran dos materials candidats, tals com l'1-adamantanol i el 2-adamantanol, perquè presenten una transició de fase sòlida molt energètica degut a l'alliberament dels graus de llibertat associats a l'orientació molecular. Primerament, s'explicaran els principis termodinàmics en què es basen els dispositius de refrigeració així com les característiques que necessita un material per poder ser utilitzat. A continuació, un cop s'han presentat els materials que seran estudiats, s'explicaran els processos experimentals realitzats per tal d'extreure'n les propietats termodinàmiques, posteriorment s'analitzaran les dades obtingudes en els experiments i, finalment es realitzaran uns càlculs per determinar les propietats barocalòriques dels materials i valorar-ne la seva implementació en cicles de refrigeració.

## 2. Fonaments físics del treball

Per determinar si és possible dissenyar un dispositiu de refrigeració utilitzant materials sòlids, en primer lloc cal saber en què consisteix el cicle de refrigeració i quines propietats demanda la substància que l'ha d'efectuar per tal de poder realitzar-se satisfactòriament.

### 2.1. Principis termodinàmics del cicle de refredament

Un cicle de refrigeració consisteix en l'absorció de calor del objectiu a refredar i la cessió d'aquesta calor a un bany tèrmic que el pugui absorbir sense problemes, com ara l'ambient. Aquest cicle consta dels següents quatre processos (Figura 1):



**Fig. 1** Cicle de refrigeració pel cas dels fluids.

**1-2 Compressió Adiabàtica:** En aquest procés es comprimeix el fluid o el sòlid de forma adiabàtica augmentant-ne la pressió i com a conseqüència la temperatura augmenta des de la temperatura del focus fred ( $T_L$ ) a la temperatura del focus calent ( $T_H$ ). Aquest procés s'acostuma a realitzar mitjançant un compressor mecànic que requereix aportació d'energia externa.

**2-3 Intercanvi de calor isoterm:** Es cedeix calor a un bany tèrmic a una temperatura constant. En el cas dels fluids es produeix canvi de fase de vapor a líquid mentre que en els sòlids es produeix una transició entre dues fases sòlides.



**3-4 Descompressió adiabàtica:** Es produeix una descompressió adiabàtica que causa una disminució de temperatura des de la temperatura del focus calent ( $T_H$ ) a la temperatura del focus fred ( $T_L$ ).

**4-1 Intercanvi de calor isoterm:** Finalment, el material que realitza el cicle absorbeix isotèrmicament el calor del focus fred que és allò que volem refredar. En el cas dels fluids es produeix canvi de fase de líquid a vapor mentre que en els sòlids es produeix una transició entre dues fases sòlides.

Cal remarcar que aquests calors intercanviats als processos 2-3 i 4-1 corresponen als calors latents de transició de fases de primer ordre: entre dues fases sòlides i de canvi d'estat líquid-vapor en els fluids.

Així doncs, el cicles de refrigeració com el de Carnot invers o el de Brayton invers consten de processos adiabàtics, isoterms i isobars. Per tant, per aconseguir un cicle el més gran, i en conseqüència més eficient, possible es requereix que la substància que el duu a terme tingui grans canvis d'entropia isoterms a la transició i grans canvis de temperatura adiabàtics.

## 2.2. Transicions de primer ordre en sòlids

Com s'ha comentat anteriorment, per tal d'implementar un cicle de refrigeració utilitzant un material sòlid, és necessari que aquest experimenti una transició entre dues fases sòlides i així poder aprofitar aquest calor latent de canvi de fase. Aquestes transicions sòlid-sòlid de primer ordre es produeixen per canvis en l'estructura interna del material. Aquests canvis poden ser de dos tipus: canvis d'estructura cristal·lina i canvis de polarització

En primer lloc, hi ha substàncies que presenten més d'una forma sòlida. Cada una d'elles té una estructura cristal·lina diferent que és estable termodinàmicament en un interval de pressions i temperatures. Aquest fenomen es denomina polimorfisme, i a les diferents estructures cristal·lines possibles, formes polimòrfiques. La forma estable a una determinada pressió i temperatura es la de mínima energia lliure de Gibbs o  $G$  ( $G=H-TS$ ), però en ocasions es pot mantenir durant cert temps la fase denominada metaestable (inestable termodinàmicament), si la velocitat del procés de conversió de fase es prou lenta.

Aquest canvi d'estructura cristal·lina té associat un calor latent que és el que s'utilitza en un cicle de refrigeració. Un exemple d'aquest cas seria el  $\text{BaTiO}_3$  que experimenta les següents estructures en ordre creixent de temperatures: romboèdrica – ortoròmbica – tetragonal – cúbica.

D'altra banda, alguns materials experimenten un canvi en la seva estructura interna però sense canviar la seva xarxa cristal·lina. El que succeeix en aquests casos es una rotació dels àtoms de les molècules en les seves mateixes posicions de la cel·la cristal·lina. Aquestes rotacions també tenen associat un calor latent que pot ser aprofitable.

Per tant, la idea és trobar un material que presenti aquestes transicions de primer ordre en l'estat sòlid i aplicar-li un camp extern (per pressió hidrostàtica, esforç, magnètic o elèctric) per induir aquest canvi de fase i aprofitar el calor latent per realitzar el cicle.

## 2.3. Principis barocalòrics en sòlids

Per provocar en un material aquests canvis de temperatura adiabàtics i d'entropia isoterms esmentats anteriorment, es poden utilitzar camps magnètics (efecte magnetocalòric), camps elèctrics (efecte Electrocalòric), per l'aplicació de pressió hidrostàtica (efecte Barocalòric), per aplicació d'un esforç anisotròpic generalment uniaxial (efecte elastocalòric) i la combinació d'ells. Tanmateix, aquest treball es centrarà únicament en l'efecte barocalòric dels materials estudiats ja que no presenta els obstacles trobats en altres efectes com ara la necessitat de camps magnètics massa grans o els camps de ruptura dielèctrics molt petits.

### 2.3.1. Variació d'entropia isoterma ( $\Delta S_{iso}$ ) i de temperatura adiabàtica ( $\Delta T_{ad}$ )

Partint de l'equació  $TdS$  en sistemes  $pVT$  podem extreure les equacions del canvi de temperatura adiabàtic i d'entropia isotherm:

$$TdS = T \left( \frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \right)_p dT + T \left( \frac{\partial S(T,p)}{\partial p} \right)_T dp$$

Eq. 2.1

En el cas isotherm  $dT=0$  i fent servir la relació de Maxwell  $\left( \frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial V(T,p)}{\partial T} \right)_p$  obtenim que:

$$\Delta S_{isotherm}(T, \Delta p) = \int dS_{isotherm}(T, p) = \int_{p_i}^{p_f} \left( \frac{\partial V(T,p)}{\partial T} \right)_p dp$$

Eq. 2.2

D'altra banda, en el cas adiabàtic ( $dS=0$ ) i fent servir la relació de Maxwell  $\left( \frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{C(T,p)}{T} \right)_p$ , on  $C$  és la capacitat calorífica del material, obtenim:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta p) = \int dT_{ad}(T, p) = - \int_{p_i}^{p_f} \left( \frac{T}{C(T, p)} \right)_p \left( \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p dp$$

Eq. 2.3

En ambdós processos s'observa la presència de  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  que és la variació de volum quan es produeix un canvi de temperatura a pressió constant. Aquest factor pot ser gran en gasos (i està relacionat amb coeficient de dilatació tèrmica) i és el responsable dels grans efectes barocalòrics usats en sistemes de refrigeració en fluids. No obstant això, aquest quocient també pot adquirir uns grans valors en transicions de fase de primer ordre amb grans canvis de volum i això dóna la possibilitat d'estudiar els efectes barocalòrics en sòlids com a tecnologia de refrigeració alternativa.

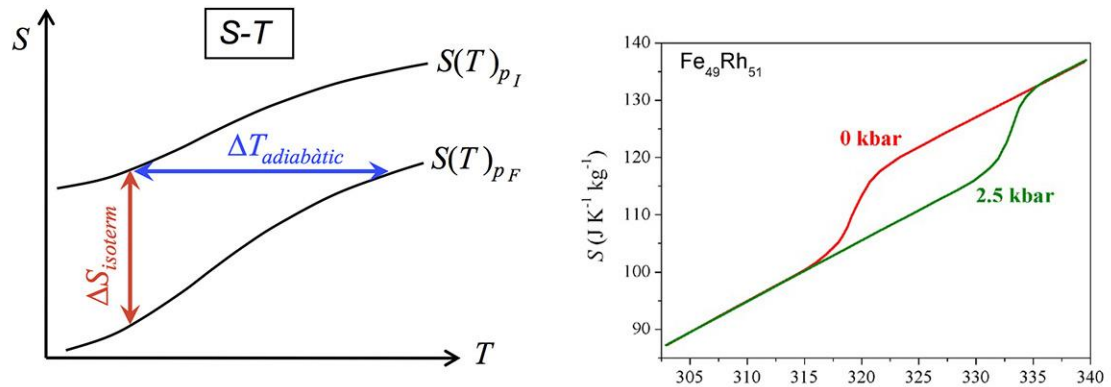
En conseqüència, per saber si un material sòlid pot ser usat amb èxit en un cicle de refrigeració, s'hauran d'obtenir les corbes d'entropia en funció de la temperatura ( $S$ - $T$ ) a diferents pressions i posteriorment calcular les variacions d'entropia isoterma i de temperatura adiabàtica entre dues pressions.

Aquestes corbes estaran compostes per tres trams ben diferenciats: un primer on el sòlid es trobarà en la fase de baixa temperatura (fase II), un segon on es durà a terme la transició de fases II-I, i un últim tram en la fase d'alta temperatura (fase I). En els trams sense transició de fase l'entropia es calcularà tenint en compte la capacitat calorífica mentre que a la transició s'hi haurà d'afegir el calor latent de transició com es mostra a l'equació 2.4.

$$S(T, p) = \begin{cases} \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT & T \leq T_1 \\ S(T_1, p) + \int_{T_1}^T \frac{1}{T} \left( C + \frac{\delta Q}{\delta T} \right) dT & T_1 < T \leq T_2 \\ S(T_2, p) + \int_{T_2}^T \frac{C}{T} dT & T_2 < T \end{cases}$$

Eq. 2.4

Un cop es tenen les corbes, per obtenir la variació de temperatures adiabàtica  $\Delta T_{ad}$  només caldrà restar les corbes horitzontalment, mentre que per obtenir la variació d'entropia isoterma  $\Delta S_{iso}$  caldrà restar-les verticalment com s'observa a la figura 2.



**Fig. 2** Resta de corbes per trobar  $\Delta S_{iso}$  i  $\Delta T_{ad}$

### 2.3.2. Relació de Clausius Clapeyron

Una altra característica important en un material que experimenta una transició de primer ordre és l'anomenada relació de Clausius-Clapeyron que ens indica el comportament d'aquest material durant la transició a pressió constant. L'equació té la següent forma:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta S} \longrightarrow \Delta v = \frac{dT}{dp} \cdot \Delta S$$

Eq. 2.5

La relació de Clausius-Clapeyron permet conèixer la variació de volum que experimenta el sòlid durant la transició si es tenen mesures de calorimetria a alta pressió. Si el pendent de la recta és positiu, s'observa que hi haurà un augment de volum molar a l'escalfar a través de la transició. Aquesta acostuma a ser la situació més habitual tot i que hi ha substàncies com ara l'aigua que tenen el comportament contrari i disminueixen de volum en canviar de fase. El sentit d'aquesta variació determinarà si la substància d'estudi tindrà un efecte barocalòric convencional (si  $dT/dp > 0$ ) o bé invers ( $dT/dp < 0$ ).

## 2.4. Efectes barocalòrics en màquines de refrigeració

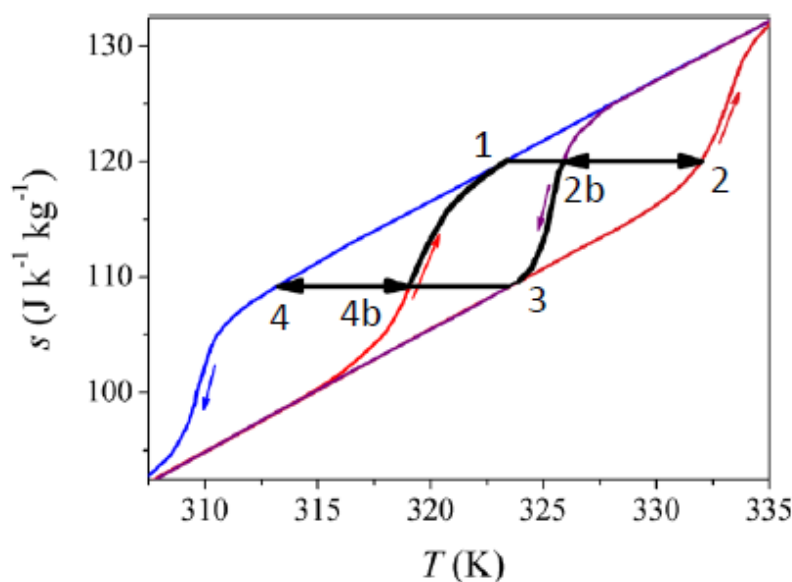
Per últim, a més de posseir les propietats termodinàmiques esmentades en el punt anterior, s'han de tenir presents dos aspectes dels efectes barocalòrics a l'hora de fer servir el material en un cicle de refrigeració.

### 2.4.1. Histèresi

El primer s'anomena histèresi i consisteix en la diferència de temperatures entre les quals té lloc la transició depenent del sentit d'aquesta. És a dir, que quan el canvi de fase es produeix durant un escalfament ho fa a una temperatura diferent que quan és en un refredament. Aquest fet succeeix perquè, mentre l'escalfament té lloc a l'equilibri, el refredament té lloc de manera metastable, i aquesta metaestabilitat és el que provoca la histèresi. Aquesta diferència de temperatures de transició pot arribar a ser molt gran o inclús no arribar mai a transicionar al refredament i per tant, té una gran rellevància a l'hora de voler implementar un cicle de refrigeració.

Això és així perquè en un cicle entre dues pressions s'hauran de considerar les corbes que realment seguirà el sòlid, és a dir, que per passar de la baixa temperatura a l'alta ho farà segons la corba d'escalfament a pressió baixa (normalment a pressió atmosfèrica) però en canvi per passar d'alta temperatura a la baixa ho farà seguint la corba de refredament d'alta pressió.

A la figura 3 s'observen dos corbes d'entropia entre dues pressions entre les que es vol realitzar al cicle. La vermella correspon a la pressió atmosfèrica mentre que la blava a una pressió més alta. Com es pot comprovar, l'escalfament es produeix des del punt 4b al 1 i el refredament des del punt 2b fins al 3. Aquest fet provoca que l'àrea del cicle es redueixi considerablement i per tant la seva capacitat de refrigeració sigui inferior a la que resultaria en un cicle sense histèresi on l'escalfament seria des dels punts 4 a 1 i el refredament des dels punts 2 a 3.



**Fig. 3** Cicle de refrigeració amb histèresi

La histèresi s'haurà tenir present a l'hora de determinar la idoneïtat del material a utilitzar. Lògicament, interessa que el sòlid presenti una histèresi baixa per tal de tenir el cicle el més gran possible.

### 2.4.2. Reversibilitat

El segon aspecte a tenir en compte s'anomena reversibilitat i fa referència al rang de pressions entre les quals es podrà dur a terme el cicle de refrigeració de forma contínua. Més concretament, si el sòlid una vegada és refredat des d'alta pressió no és capaç de tornar a les condicions per escalfar-se novament a baixa pressió, no podrà dur a terme el cicle.

El punt clau perquè hi hagi reversibilitat és que la corba d'entropia en refredament a alta pressió ha d'estar a una temperatura més alta que la corba d'entropia en escalfament a baixa pressió. Això només es donarà a partir de certa pressió, ja que la histèresi desplaça les corbes d'entropia en refredament cap a baixes temperatures respecte les d'escalfament. Així la pressió a partir de la qual es complirà el requisit de reversibilitat dependrà de la magnitud de la histèresi i del valor de  $dT/dp$ .

En resum, les propietats termodinàmiques que s'exigeixen a un material sòlid són: una gran variació d'entropia a la transició  $\Delta St \sim 10\text{-}50 \text{ J/K}\cdot\text{kg}$ , una gran variació de temperatura adiabàtica  $\Delta T \sim 5\text{-}15 \text{ K}$  i una gran  $dT/dp \sim 3\text{-}15 \text{ K/kbar}$ . A més a més, per poder-lo implementar en un cicle és necessari una transició estreta  $\sim 3\text{-}10 \text{ K}$ , una baixa histèresi i realitzar-lo entre dues pressions que assegurin una alta reversibilitat i ciclabilitat. Per últim, també s'han de tenir en compte altres aspectes com els rangs de temperatura en què es treballarà, l'energia necessària per aplicar els camps externs i la viabilitat econòmica i d'adquisició del material.

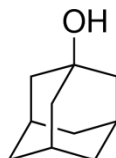
### 3. Anàlisi dels materials del treball

Els dos materials que s'estudiaran en el treball són derivats dels adamantans. L'adamantà és un hidrocarbur de fórmula  $C_{10}H_{16}$  i d'estructura cristal·lina cúbica centrada a les cares. Va ser descobert en el petroli al 1933 i té una aparença de pols de color blanc. L'adamantà en la seva forma original no té moltes utilitats però els seus derivats si que s'utilitzen en medicina com a antivirals.

Els adamantans són un exemple de cristall molecular orgànic que pateix una transició entre dues fases sòlides, una ordenada i una altra orientacionalment desordenada. Aquesta segona fase és una mesofase (fase amb propietats de líquid i sòlid a la vegada) degut a aquest desordre, però que mecànicament es comporta com un sòlid de manera que manté la propietat de confinament dels sòlids, que és un dels avantatges buscats d'aquests efectes barocalòrics. Tanmateix, moltes d'aquestes transformacions tenen lloc a temperatures inferiors a l'ambient i això fa que la fase ordenada sigui poc coneguda.

#### 3.1. 1-adamantanol

L'1-adamantanol és un derivat dels adamantans al que se li afegeix un oxigen en un enllaç. La seva fórmula és  $C_{10}H_{16}O$ , l'estructura es mostra a la figura i el seu pes molar de 152.23 g/mol:



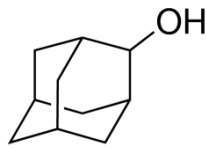
Diversos estudis [9][10][11] mostren l'existència d'una transició a una temperatura al voltant de 353-363K entre dues fases sòlides. Aquesta es produeix com a conseqüència de la modificació de l'estructura cristal·lina del material, que passa de presentar, a temperatura ambient, una ordenada tetragonal amb vuit molècules per cel·la a una cúbica centrada a les cares amb una major mobilitat molecular a temperatures elevades.

Aquesta transició de fase presenta uns valors elevats de canvi d'entropia (al voltant del 207 J/(K·kg)) molt superiors a l'adamantà i a d'altres derivats d'aquest. Aquesta característica de l'1-adamantanol fa que sigui un bon candidat per a ser utilitzat per efectuar un cicle de refrigeració.

#### 3.2. 2-adamantanol

El 2-adamantanol és un altre derivat de l'adamantà en el que l'oxigen s'afegeix en un altre

enllaç. La seva fórmula també és  $C_{10}H_{16}O$ , l'estructura es mostra a la figura i el seu pes molar és de 152.23 g/mol:



El 2-adamantanol té una distribució de fases molt més complexa que l'1-adamantanol ja que presenta quatre estructures sòlides diferents. La primera transició fase IV-III es produeix a molt baixa temperatura (238 K), és molt poc energètica (amb una entropia de transició al voltant de 4.59 J/(K·kg)) i això fa que sigui poc coneguda i estudiada, pel que fa a la segona, fase III-II, té lloc al voltant dels 322 K amb una entropia de transició al voltant dels 14.7 J/(K·kg) i per últim, la transició entre les fases II-I apareix a uns 389 K i és la més energètica de totes amb una entropia de transició d'uns 65.6 J/(K·kg).

Per tant, aquesta última que, com en el cas del 1-adamantanol, es produeix degut a la modificació de l'estructura cristal·lina del material, que passa de presentar una ordenada tetragonal a una desordenada cúbica centrada a les cares, serà la que es valorarà a l'hora d'estudiar el 2-adamantanol com a candidat a realitzar un cicle de refrigeració.

Finalment, per realitzar l'estudi d'aquests materials també s'han pres les dades de  $C_p$  d'ambdós compostos [11].



## 4. Metodologia

L'objectiu del treball és establir les propietats barocalòriques tant de l'1-adamantanol com del 2-adamantanol per posteriorment estudiar la possible implementació d'un dispositiu de refrigeració amb aquests materials. Per obtenir-les, s'han dut a terme un seguit d'experiments a diferents pressions utilitzant el DTA (Differential Thermal Analysis) prenent com a referència a pressió atmosfèrica les dades obtingudes amb el DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Tot seguit, s'han analitzat aquestes dades per extreure'n les magnituds termodinàmiques que interessin tals com l'entropia i l'entalpia a la transició. Tanmateix, prèviament s'han hagut de fer un seguit d'ajustaments per tal de fer coincidir les dades experimentals amb els valors reals. En aquest sentit, s'han realitzat correccions de pressió, calibratge del DTA i introducció de la capacitat calorífica a les dades experimentals.

Per últim, amb les magnituds termodinàmiques extretes i ajustades, s'han determinat les corbes  $S$ - $T$ , obtingut l'efecte barocalòric, determinat el canvi de volum a la transició en funció de la pressió mitjançant l'equació de Clausius-Clapeyron i finalment, calculat diversos indicadors (Refrigeration Capacity (RC), reversibilitat) per tal de determinar si els dos compostos poden ser utilitzats en sistemes de refrigeració.

### 4.1. Tècniques experimentals

#### 4.1.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

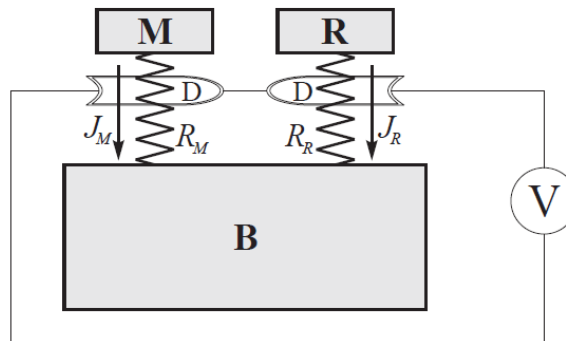
Els primers experiments s'han realitzat en un DSC (en anglès Differential Scanning Calorimetry), és a dir, calorímetre d'escombrat diferencial. A continuació s'exposen els fonaments teòrics en què es basa aquest dispositiu per fer les mesures i es fa una descripció del model utilitzat.

##### 4.1.1.1. Principi de funcionament

El DSC es basa en el fet que durant les transicions de primer ordre la temperatura gairebé no varia degut a que el material absorbeix o cedeix la gran majoria de flux de calor en forma de calor latent precisament per fer aquest canvi de fase i no pas en modificar la seva temperatura.

Per mesurar aquest calor latent (que com es realitza a pressió constant coincideix amb la variació d'entalpia  $\Delta H$ ), es situen en un bloc termostàtic dues mostres: una, la mostra d'estudi que patirà un canvi de fase durant el procés i l'altra, una referència inert. Mitjançant un software

s'obliga a les dues mostres a estar a la mateixa temperatura i es mesura la diferència de fluxos de calor que s'ha de donar a la mostra i la referència per tal de mantenir aquesta temperatura igual establerta.



**Fig. 4** Esquema funcionament DSC on *M* és la mostra, *R* la referència i *B* el bloc termostàtic

Les equacions que expliquen el funcionament del DSC són les següents:

$$\frac{dQ}{dT} = C_M \frac{dT_M}{dt} + J_M$$

$$0 = C_R \frac{dT_R}{dt} + J_R$$

Eq. 4.1

On  $C_M$ ,  $C_R$ ,  $J_M$  i  $J_R$  són les capacitats calorífiques i fluxos de calor cap al bloc de la mostra i referència respectivament.

Si suposem que el calorímetre és simètric i les resistències tèrmiques són iguals es poden aïllar els fluxos  $J_i$ . Llavors, si es resten les dues equacions anteriors es té:

$$\frac{dQ}{dT} = C_M \frac{dT_M}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_M(t) - T_R(t)}{R}$$

Eq. 4.2

Per últim, si es realitza la mesura a un ritme d'escalfament/refredament suficientment lent es pot aproximar  $\frac{dT_M}{dt} \approx \frac{dT_R}{dt} \approx \frac{dT_B}{dt}$ . Així doncs, la senyal de sortida del calorímetre serà:

$$Y(t) = \sigma \left[ \frac{dQ}{dT} + (C_M - C_R) \frac{dT_B}{dt} \right]$$

Eq. 4.3

on  $\sigma$  és la sensibilitat del calorímetre

Per tant, s'observa que durant l'etapa on no hi ha transició els dos fluxos seran pràcticament els mateixos ja que només estaran en funció de les Capacitats calorífiques. Per minimitzar aquesta diferència s'agafa una referència amb una  $C$  semblant a la mostra. Aquesta etapa es visualitzarà com una línia recta en el gràfic  $Y$ - $t$ .

D'altra banda, durant la transició, el flux de calor que haurà de rebre la mostra haurà d'augmentar considerablement per tal de seguir el ritme de la referència ja que necessitarà calor per variar de temperatura però també requerirà el calor latent per dur a terme el canvi de fase. Aquesta etapa es visualitzarà com pic en el gràfic  $Y$ - $t$ .

A partir d'aquest gràfic, es calcula el valor de la  $Y'$  integrant el pic  $Y$ - $t$  i de  $Z'$  integrant  $Y/T$ - $t$  que, una vegada s'ha obtingut la calibratge del calorímetre per passar de  $Y$  a  $Q$ , esdevenen l'entalpia  $\Delta H$  i l'entropia  $\Delta S$  de la transició respectivament.

#### 4.1.1.2. Descripció del dispositiu

En aquest procés experimental s'ha utilitzat un DSC Q100 de TA instruments. Aquesta màquina té un ampli rang de temperatures de treball (-80 a 600° C) i permet la introducció de mostres, que depenent de la densitat i compactació de la mostra, poden arribar a 50mg en càpsules normalment d'alumini. Fa servir heli com a fluid per regular la temperatura i es controla a través del software Thermal Solutions.

En primer lloc, s'introdueixen la mostra i la referència inert en el bloc termostàtic i es tanca hermèticament. A continuació, s'introdueixen les condicions de l'experiment mitjançant el software. Aquest anirà regulant el flux de calor per tal de mantenir el bloc a la temperatura pertinent.

A mesura que es va portant a terme l'experiment, totes les dades de temperatura i diferència de potencial (sortida del calorímetre) són emmagatzemades per ser tractades posteriorment.

#### 4.1.2. HP – DTA (High pressure – Differential Thermal Analysis)

##### 4.1.2.1. Principi de funcionament

Anàlogament al DSC, el DTA es basa en el fet que en les transicions de primer ordre, la temperatura roman gairebé constant mentre té lloc aquest canvi de fase. Tanmateix, el procediment per obtenir les dades és diferent. En el DTA es subministra un mateix flux de calor a una mostra, que patirà un canvi de fase durant el procés, i a una referència que no, i es mesura la diferència de temperatures entre les dues substàncies durant tot el procés.

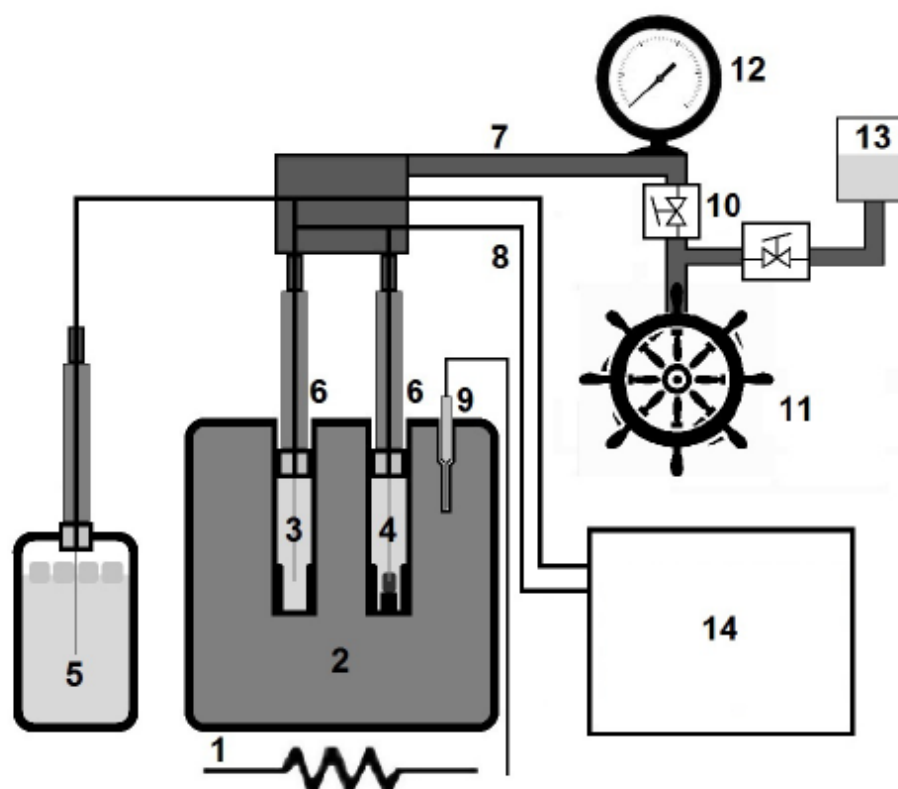
Per tant, durant l'etapa que no hi hagi canvi de fase, la diferència de temperatures entre mostra i referència serà molt petita i vindrà determinada pels diferents calors específics entre les dues substàncies ja que  $Q/C_p = \Delta T$  i  $Q$  és el mateix pels dos materials. A més a més, sabent això, ja s'agafa una referència amb un calor específic semblant a la mostra per tal de minimitzar aquesta diferència. Inclús, sovint la referència es deixa buida, simplement en contacte amb el mateix oli que s'utilitza com a medi compressor. Aquest tram s'observarà en el gràfic  $y-T$  com una corba suau semblant a una recta amb un cert pendent el signe del qual dependrà del sentit de variació de temperatura.

En canvi, durant la transició la mostra utilitzarà la gran majoria de flux de calor rebut per dur a terme aquest canvi de fase (és a dir com a calor latent de transició  $Q_L$ ) i no pas en canviar la seva temperatura que variarà poc en aquest tram. Per la seva banda, la referència seguirà utilitzant el flux de calor per augmentar/disminuir la seva temperatura segons el sentit del flux de calor que rebí.

Així doncs, es produirà un diferencial de temperatures durant la transició entre mostra i referència que es visualitzarà com un pic en el gràfic  $y-T$ . A partir d'aquest gràfic es podran obtenir variables termodinàmiques tals com l'entalpia i l'entropia de transició de la mostra mitjançant la integració d'aquests pics (el procediment de com obtenir aquestes integracions s'explicarà detalladament més endavant en l'apartat d'integració de pics del mateix treball).

##### 4.1.2.2. Descripció del dispositiu

En aquest treball s'ha utilitzat el HP-DTA del Grup de Caracterització de Materials del Departament de Física (Escola d'Enginyeria de Barcelona Est) i que és capaç de realitzar experiments en un rang de pressions i temperatures de 0-3 kbar i l'ambient fins a 473 K respectivament. El dispositiu consta de diferents elements que es detallaran a continuació i que es poden veure a la figura adjunta (fig. 5).



**Fig. 5** Esquema funcionament DTA: 1-Resistor, 2-Bloc calorimètric, 3-Referència en la cavitat connectada a un termoparell, 4-Mostra d'estudi connectada a un termoparell, 5-Termo amb aigua i gel, 6-Juntes d'alta pressió, 7-Capilars per a la conducció del fluid a alta pressió, 8-Connexions dels termoparells, 9-Termometre Pt-100 per controlar a temperatura del bloc, 10-Vàlvules del circuit de pressió, 11-Bomba manual de pressió, 12-Manòmetre, 13-Dipòsit amb reserva de fluid, 14-Software de recollida de dades.

En primer lloc, es té un bloc calorimètric (2) que fa la funció de bany tèrmic amb dues cel·les, on es situen les dues càpsules, la mostra (4) i la referència (3). Aquest bloc ha de ser capaç de suportar les pressions aplicades i ha de ser completament hermètic per evitar fugues que facin disminuir la pressió al seu interior.

En segon lloc, es connecten sengles termoparells a la mostra i la referència per tal d'obtenir les dades calorimètriques. Aquests termoparells, que són de tipus K i consten de la unió d'un aliatge de Crom-Níquel amb un d'alumini-níquel (cromel-alumel), emeten un voltatge segons la diferència de temperatura que capten i són inserits en un petit orifici cilíndric d'1mm de diàmetre a la part superior de les càpsules d'estany que contenen la mostra barrejada amb un fluid (Galden perfluorinated fluid from Bioblock Scientist), que ha estat perforat anteriorment per assegurar una bona mesura. Aquesta connexió s'ha de fer de la manera més vertical possible per tal d'evitar xocs amb les vores del bloc que podrien doblegar i danyar els termoparells. Finalment, han de quedar ben collats a l'estructura per tal que no es moguin ni hi hagi fugues durant l'experiment.

Les dades dels termoparells són enviades a un aparell per tal de mesurar la seva diferència. Aquest comparador consta de 3 entrades i 2 sortides. Les entrades són el voltatge de la mostra, el voltatge de la referència i per últim el voltatge emès per un termoparell en contacte amb un termo (5) que conté aigua-gel. Les sortides són per una banda, la diferència entre la mostra i la referència, que permet obtenir el senyal calorimètric i per l'altra, la diferència entre la referència i el termo, que permet obtenir la temperatura del bloc de forma exacta al saber que la temperatura del termo serà 0°C.

El control de la temperatura es realitza mitjançant un resistor (1) que envolta al bloc i que està connectat a un software que permet ajustar tant la temperatura com el ritme d'increment de la mateixa. Aquest software regula el voltatge a subministrar al resistor en cada instant en base a la lectura de la temperatura del bloc, que li proporciona un sensor Pt-100 (9) en contacte amb el mateix.

Pel que fa a la pressió, aquesta es controla mitjançant un circuit format per vàlvules (10) i una bomba impulsada manualment (11). El fluid utilitzat per establir la pressió desitjada és el Therm 240.

Per últim, les dades obtingudes pel comparador son enviades a un software (14) (E-Lab, fet amb Labview per un tècnic del departament) que mostra en un gràfic el flux de calor emès en funció de la temperatura. Com s'ha explicat anteriorment, la diferència de temperatures que es produeix durant la transició provoca l'aparició d'un pic. A més a més, també es recullen les dades de pressió en cada instant de l'experiment.

Cal esmentar que aquestes dades de voltatge emeses pels termoparells degut al seu efecte termoelectric estan directament relacionats amb el flux de calor  $\dot{Q}$  de la mostra. Aquesta relació és de la següent forma:

$$\dot{Q}(p, T) = \frac{y(p, T)}{\sigma(p, T)}$$

Eq. 4.4

on  $\sigma$  és la sensibilitat del calorímetre que relaciona aquest efecte termoelectric amb el flux de calor i el valor del qual es calcularà posteriorment.

## 4.2. Procediment experimental

### 4.2.1. Preparació de càpsules

-DSC (veure fotografies a l'annex 2)

Per a la preparació de la mostra, en primer lloc es pesarà la càpsula per separat (pan+lid) en una bàscula per tal de saber amb exactitud la quantitat de material que s'introduirà al DSC posteriorment. La bàscula utilitzada és el model MS105DU de la marca Mettler-Toledo.

A continuació, es fabrica la càpsula introduint el material a la part central del pan, després es posa la tapa i finalment es tanca hermèticament. Per últim, es pesa a la bàscula tarada prèviament amb el pes de la càpsula buida i s'obté la quantitat exacte de material introduïda.

-DTA (veure fotografies a l'annex 2)

La mostres es realitzen en un motlle d'estany ja que és un material mal·leable que es deforma en pressió i que per tant, es veu afectat pels canvis de temperatura i pressió que patirà durant els experiments i això fa que no distorsioni els resultats del material contingut en el seu interior. S'hi introdueix cuidadosament el màxim de material possible i s'hi afegeix unes gotes Golden perfluorinated fluid from Bioblock Scientist, un gas inert, per tal d'eliminar les possibles bombolles d'aire que es poguessin crear i que sí interferirien en els resultats obtinguts.

### 4.2.2. Experiments realitzats

#### Experiments realitzats amb el DSC-100

Pel que fa al 1-adamantanol es va construir una càpsula d'alumini amb 9.82 mg de material al seu interior que es va introduir al DSC-Q100. Es va dur a terme una rampa entre les temperatures de 313 K i 403 K a 2 K/min tant a l'escalfament com al refredament i equilibrant isotèrmicament durant un minut a les temperatures dels extrems de l'interval. El fluid utilitzat per subministrar el flux de calor desitjat va ser l'heli a un ritme de 25 ml/min.

Pel que fa al 2-adamantanol es va construir una càpsula d'alumini amb 4.4 mg al seu interior que es va introduir al DSC-Q100. En aquest cas, sabent que en el rang de treball de la cel·la a 3 kbar es produïrien dues de les tres transicions del material, s'han volgut analitzar aquestes dues transicions a alta temperatura amb el DSC. Per fer-ho, es va dur a terme una rampa en un rang de temperatures més ampli per tal d'obtenir resultats satisfactoris per ambdós pics. Els intervals de l'experiment van ser de 273°K i 443°K, la rampa d'increment de temperatures va ser de 2 K/min tant a l'escalfament com al refredament i es va equilibrar isotèrmicament durant un minut a les temperatures dels extrems de l'interval. El fluid utilitzat per subministrar

el flux de calor desitjat també va ser l'heli a un ritme de 25 ml/min.

Aquest valors obtinguts amb el DSC a pressió atmosfèrica seran els que es prendran com a referència a aquesta pressió ja que el calibratge d'aquest dispositiu és més exacte que el del DTA i d'aquesta manera s'obtenen uns resultats més propers a la realitat.

### **Experiments realitzats amb el DTA**

Es van efectuar càpsules d'estany tant per l'1-adamantanol com pel 2-adamantanol i es van realitzar 11 experiments a les mateixes pressions per les dues mostres. En ambdós casos es van fer mesures entre la pressió atmosfèrica (0 bar) i els 2500 bar en intervals de 250 bar. Les dades experimentals es poden observar a la taula 2. Les mesures es van prendre en primer lloc pujant la pressió de 500 en 500 bar de 0 a 2500 bar i posteriorment partint de 2250 bar es van prendre mesures baixant la pressió també de 500 en 500 bar.

Totes les rampes es van fer a una velocitat d'escalfament de 3 K/minut i lògicament ampliant el rang de temperatures a mesura que s'augmentava la pressió degut a que les transicions cada vegada es produeixen a major temperatura.

En tots els casos es van obtenir els pics desitjats i es va procedir al emmagatzematge de les dades de temperatura, pressió i voltatge per tal de ser analitzades posteriorment.



## 5. Anàlisi de dades

Un cop obtingudes totes les dades experimentals del DTA s'ha procedit a un anàlisi per tal d'extreure'n l'entalpia i entropia a la transició. Tal com s'ha dit prèviament, el DTA proporciona els valors de pressió, temperatura i diferència de potencial entre mostra i referència en cada instant de l'experiment. Si es fa la gràfica d'aquesta diferència de potencial en relació a la temperatura ( $Y-T$ ) al llarg de tot el procés, s'obté un pic a la transició degut a la diferència de temperatures entre mostra i referència. Per tant, només integrant aquests pics de la transició de la següent forma:

$$Y = \int_{T_s}^{T_f} \frac{y}{T} dT$$

$$Z = \int_{T_s}^{T_f} \frac{1}{T} \frac{y}{T} dT$$

*Eq. 5.1-5.2*

I després calibrant-los per passar de la diferència de potencial a les unitats reals,  $\dot{Q}(p, T) = \frac{y(p, T)}{\sigma(p)}$  s'obtindran els valor d'entalpia i entropia respectivament.

$$\Delta H = \int_{T_s}^{T_f} \frac{\dot{Q}}{T} dT$$

*Eq. 5.3*

$$\Delta S = \int_{T_s}^{T_f} \frac{1}{T} \frac{\dot{Q}}{T} dT$$

*Eq. 5.4*

### 5.1. Integració dels pics

En primer lloc, s'han exportat les dades experimentals a una base de dades (Origin) on s'han col·locat correctament per tal d'adequar-los al software que efectuarà la integració. Aquesta integració es realitza comptabilitzant la regió compresa en el pic després d'aplicar una sostracció d'una línia de base en els extrems de la transició. D'aquesta manera, s'aconsegueix minimitzar les contribucions que poden fer les diferents calors específiques entre mostra i referència

El software de Quick Basic CALATO utilitza una línia de base sigmoïdal que s'ajusta entre les dues regions del termograma abans i després de la transició. Les temperatures, tant anteriors com posteriors a la transició, a partir de les quals es traçarà aquesta línia de base sigmoïdal s'han d'anar corregint de manera que la línia de base s'adapti al màxim a la tendència de la corba experimental i doni els valors satisfactoris.

Així doncs, s'obtenen els valors de  $Y$  i  $Z$  de cada pic que posteriorment, un cop calibrats, correspondran a l'entalpia ( $H$ ) i entropia ( $S$ ) respectivament (Taula 1). També es tenen les temperatures d'inici de transició a cada pressió. Les línies de base utilitzades es poden observar a l'annex 1 del treball.

## 5.2. Ajustos de pressió

La pressió a la que es fa l'experiment al DTA no és constant al llarg durant tot el procés degut, bàsicament a la dilatació tèrmica del fluid compressor. Aquesta variació pot arribar a ser de 200 bar com es veu per exemple en la rampa d'escalfament a 1750 bar del 1-adamantanol (taula 2) i per tant s'ha de fer una correcció per tal d'ajustar la pressió a la que realment té lloc la transició i així obtenir una gràfica  $T$ - $p$  i una pendent  $dT/dp$  més ajustada als valors reals.

Per dur a terme aquesta correcció, per cada experiment els valors de la pressió en cada temperatura s'han ajustat mitjançant una corba polinòmica de grau quatre. Un cop obtinguts els coeficients, s'obté la pressió corregida introduint a la funció polinòmica la temperatura d'inici de transició ( $T_s$ ) obtinguda anteriorment.

## 5.3. Calibratge

Tal com s'ha comentat en el funcionament del DTA, aquest subministra una senyal de sortida  $Z$  que té la relació  $\Delta S(p, T) = \frac{Z(p, T)}{\sigma(p, T)}$ . Per passar als valors en les unitats reals s'ha de multiplicar el valor experimental obtingut per la sensibilitat del calorímetre.

Aquesta sensibilitat s'obté a partir dels experiments realitzats amb dos materials, el CuZnAl i el CuNiAlB (característiques a l'annex 3), que presenten una transició de primer ordre sense canvi de volum.

Degut a que tant l'1-adamantanol com el 2-adamantanol tenen una temperatura de transició situada entre els dos materials dels quals es té el calibratge, s'ha decidit tenir present aquesta influència de la temperatura en els valors finals i s'ha fet un calibratge depenent de la pressió i també de la temperatura dels dos materials de referència. El procediment que s'ha seguit per dur a terme el calibratge és el següent:

En primer terme, cadascun dels compostos utilitzats per al calibratge (Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni-B) en general presenten uns valors  $Z$  d'integració que depenen linealment de la pressió de manera que podem expressar:

$$Z = a + b \cdot p = Z' \cdot \sigma$$

*Eq. 5.5*

on a la segona igualtat de l'equació anterior hem suposat que en realitat els valors d'integració no haurien de dependre de la pressió per als materials de calibratge. Això implica que  $Z$  ha de ser igual a un valor d'integració constant en pressió  $Z'$  multiplicat per la sensibilitat del calorímetre  $\sigma$ , que sí que depèn de la pressió. Aleshores a la temperatura de transició de cadascun dels materials podem escriure  $\sigma = C + D \cdot T$ . Com que és el mateix calorímetre amb el mateix líquid compressor, podem considerar una funció  $\sigma$  única que depèn de la temperatura i la pressió, i que suposem de la següent forma:

$$\sigma = (m + n \cdot T) + (m' + n' \cdot T)p = C(T) + D(T) \cdot p$$

*Eq. 5.6*

A partir d'aquí es planteja el sistema d'equacions per trobar aquests valors de  $m, n, m', i n'$  posant com a condicions que els paràmetres de la nova recta ( $C(T)$  i  $D(T)$ ) han de coincidir amb els de la recta de calibratge de cada material (Eq.5.5) a la seva temperatura de transició tal i com es mostra a continuació: (Taula a l'annex 3)

$$\left. \begin{aligned} C(T_1) &= m + n \cdot T_1 = a_1 \\ C(T_2) &= m + n \cdot T_2 = a_2 \end{aligned} \right\} i \left. \begin{aligned} D(T_1) &= m' + n' \cdot T_1 = b_1 \\ D(T_2) &= m' + n' \cdot T_2 = b_2 \end{aligned} \right\}$$

*Eq. 5.7*

En aquest punt ja tenim el valor de la sensibilitat del calorímetre en el rang de temperatures i pressions desitjat. Llavors procedirem a calibrar les mesures de les mostres que són objecte d'estudi d'aquest treball. Per a això, en primer lloc utilitzarem l'equació 5.5 però on ara  $Z$  seran els valors d'integració de les mostres d'estudi en comptes dels valors de les mostres de calibratge. Això ens permetrà obtenir una  $Z'$  amb una certa dependència en pressió:  $Z'(p) = Z \backslash \sigma$ .

Cal notar que en aquest punt hem fet la correcció de pressió però encara tenim les  $Z'$  i  $Z$  en unitats de mV.s. Llavors farem un ajust (generalment lineal) de  $Z'$  en funció de la pressió per tal de calcular el factor de conversió que ens durà de mV.s (unitats de  $Z$  i  $Z'$ ) a unitats d'entropia ( $J / (K \cdot kg)$ ). Per a això es considerarà que el valor de l'ordenada a l'origen de l'ajust  $Z'(p=0)$  ha de ser el valor  $\Delta S_0(p=0)$  mesurat amb el DSC comercial a pressió atmosfèrica. Així, aquest

factor de conversió serà  $S(p=0)/Z'(p=0)$ , de manera que finalment l'entropia dels materials d'estudi en funció de la pressió es calcularà com:

$$\Delta S = Z' \cdot \frac{S_o}{A}$$

Eq. 5.8

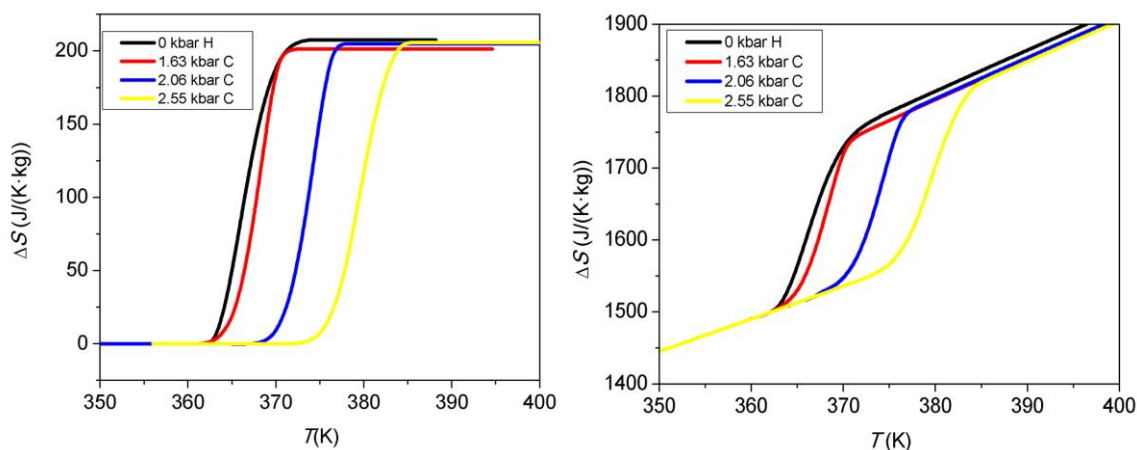
on A es la ordenada a l'origen de la regressió lineal  $Z'-p$  i  $S_o$  entropia a pressió atmosfèrica obtinguda al DSC.

El mateix procés es segueix per trobar els valors d'entalpia  $\Delta H$  canviant les Z per les Y i fent servir els valors de les regressions dels materials de calibratge (a i b) corresponents a la sortida y del calorímetre. El procés i els valors dels paràmetres del calibratge es poden veure a l'annex 3.

## 5.4. Addició de la capacitat calorífica (C)

Degut a la línia de base ajustada en la integració del pic, que elimina la contribució de la capacitat calorífica (C) en la transició, les corbes d'entropia en les diferents pressions queden tal i com s'observa a la figura 6a, és a dir constants i iguals a zero abans de la transició. D'aquesta manera s'assumeix que les entropies abans de la transició són iguals per totes les pressions. Aquest fet, que lògicament no és així realment, provoca una divergència entre els valors reals de  $\Delta S_{iso}$ ,  $\Delta T_{ad}$  i els calculats a partir d'aquestes corbes.

Per tant, cal introduir la C en el càlcul de les corbes d'entropia per obtenir els efectes barocalòrics reals. Aquestes, tal i com es pot observar en la figura, tenen una inclinació respecte a les anteriors i això fa que quan es resten els resultats siguin significativament diferents (fig. 6 a i b). Com s'ha vist a l'equació anterior (Eq. 2.4) i fent servir les dades de capacitat calorífica [11] s'obtenen les corbes d'entropia reals de la següent manera:



**Fig. 6** Corbes entropia (a) sense afegir C, (b) amb C inclosa

En primer lloc, s'ha de tenir present que cada fase del sòlid tindrà la seva tendència i per tant s'hauran de treballar per separat. Així doncs, s'interpolaran per cada tram els valors experimentals de calor específic en tot el rang de temperatures (5-550 K en el cas del 1-adamantanol i 5-560 K en el cas del 2-adamantanol). A continuació s'hauran de fer coincidir les temperatures de canvi de tram ( $T_1$  i  $T_2$ ) amb les de transició dels processos experimentals ( $T_s$  i  $T_f$ ). Per últim, es faran les integracions  $\int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT$  i es sumaran per obtenir les corbes. En la transició, el factor  $\frac{1}{T} \cdot \frac{\delta Q}{\delta T}$  s'obté de  $x \cdot S_0$  on  $x$  és la fracció de la corba d'entropia obtinguda del DTA i  $S_0$  és l'entropia de la transició calculada amb el DSC.

Per obtenir les corbes d'entropia per cada pressió, s'ha de repetir aquest procés de concordança entre temperatures de transició i de capacitat calorífica. Tanmateix, com es veurà més endavant (reversibilitat), a l'hora de fer servir el material en un cicle de refrigeració, només són significativament rellevants les corbes d'entropia amb la C inclosa a les pressions ambientals d'escalfament en ambdós materials i les de refredament a 1.63, 2.06 i 2.55 kbar en el 1-adamantanol i 1.60, 2.04, 2.56 kbar en el 2-adamantanol i per tant, són les úniques que s'han elaborat.

En aquestes mesures és difícil calcular un error estricte, ja que hi ha fonts d'error diverses com poden ser de mesura (les diferents quantitats com el sampling rate, la pressió, temperatura, voltatge), de calibratge, de càlcul (integracions), etc., essent aquestes dues últimes les més importants. Però vista la dispersió de les dades és raonable pensar que en general estem al voltant d'un 10% d'error, en alguns casos una mica més i tot. Més que buscar valors molt precisos, es pretén l'estimació dels valors amb 2 xifres significatives, de manera que un 10-15% d'error és perfectament assumible. Per simplificació i claredat, s'ha decidit no incloure barres d'error en les figures.

## 6. Resultats i discussió

### 6.1. Valors extrets del DSC: $\Delta H$ i $\Delta S$

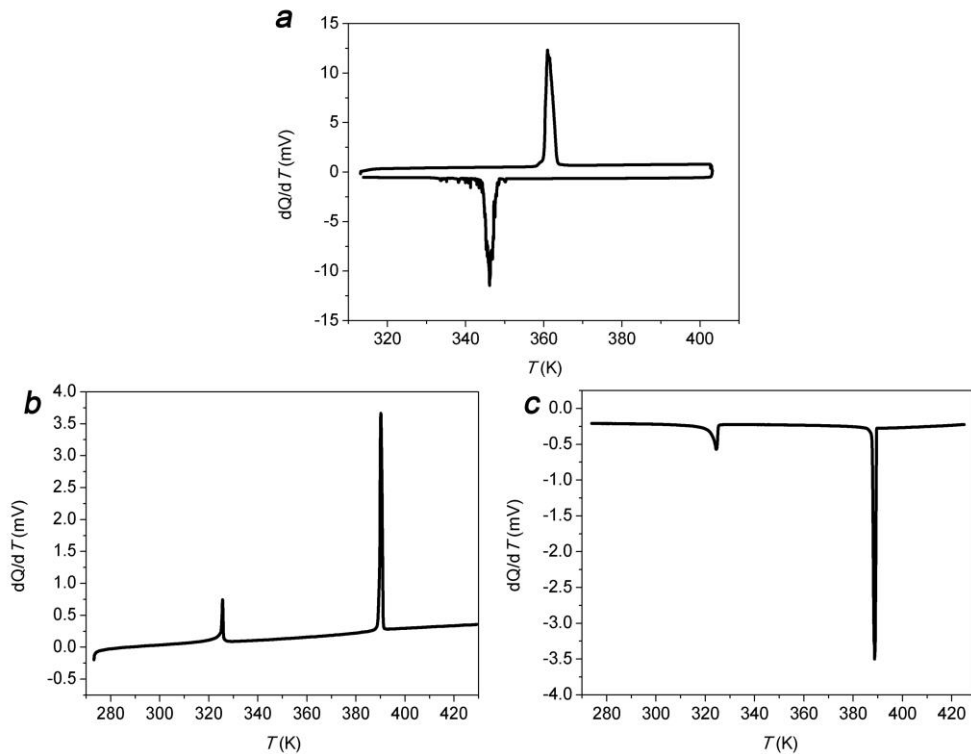
A partir dels experiments realitzats amb els Differential Scanning Calorimetry es troben les característiques principals de les transicions tant del 1-adamantanol com del 2-adamantanol a pressió atmosfèrica. Com ja s'ha explicat anteriorment, (Eq. 4.3) a partir de la senyal de sortida del calorímetre i sabent que les dues  $C$  són pràcticament iguals podem obtenir els valors de l'entalpia i de l'entropia de la transició de la següent forma:

$$\Delta H = \int_{t_i}^{t_f} \frac{Y(t)}{\sigma} dt$$

$$\Delta S = \int_{t_i}^{t_f} \frac{Y(t)}{T} \cdot \frac{1}{\sigma} dt$$

*Eq. 6.1 i 6.2*

A les gràfiques (fig. 7) s'observen els valors de sortida del DSC respecte la temperatura dels dos experiments, i a la taula 1 es mostren les magnituds termodinàmiques calculades a partir dels mateixos i usant les fórmules 6.1 i 6.2. Els pics observats estan ben definits i es donen per satisfactoris.



**Fig. 7** Valors de sortida del DSC respecte la temperatura (a) 1-Adamantanol, (b) 2-Adamantanol escalfament (c) 2-Adamantanol refredament

		<u>Entalpia</u> <u>(J/g)</u>	<u>Entropia</u> <u>(J/(K·kg))</u>	<u>Ts</u> <u>(K)</u>	<u>Histèresi</u> <u>(K)</u>
<b>1-ada</b>	Escalfament	75.4	207.7	357.9	9.1
	Refredament	69.4	190.0	248.6	
<b>2-ada Fase III-II</b>	Escalfament	25.2	63.7	388.2	10.8
	Refredament	29.9	73.3	377.4	
<b>2-ada Fase II-I</b>	Escalfament	5.1	14.6	324.3	1.5
	Refredament	6.7	21.9	325.7	

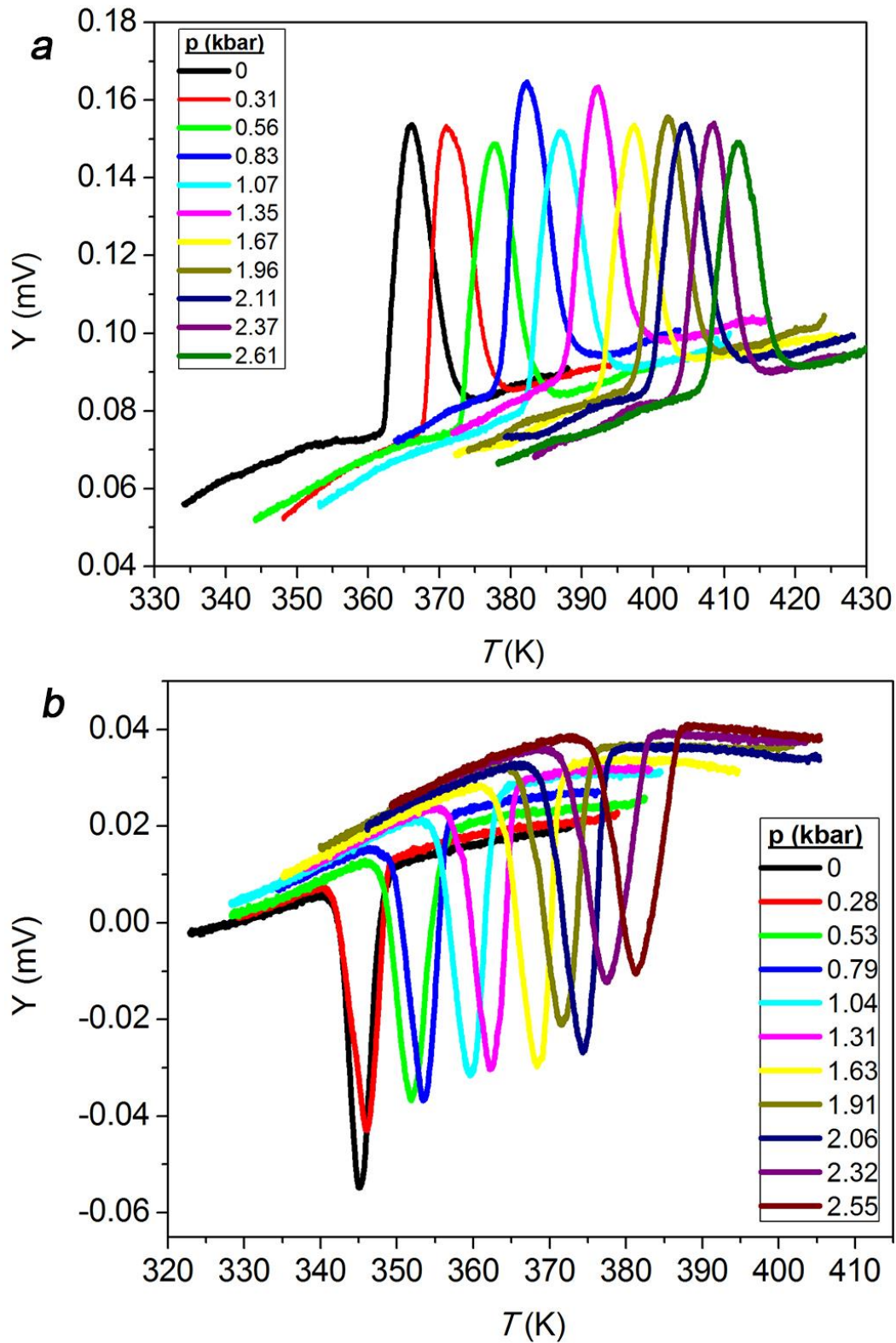
**Taula 1** Valors experimentals obtinguts per DSC

Tots els valors s'ajusten a la literatura anterior [9][10][11] i per tant es donen per vàlids i s'agafen com a referència pel calibratge del DTA i pels càlculs posteriors on intervinguin les dades a pressions atmosfèriques.

## 6.2. Valors extrets del DTA

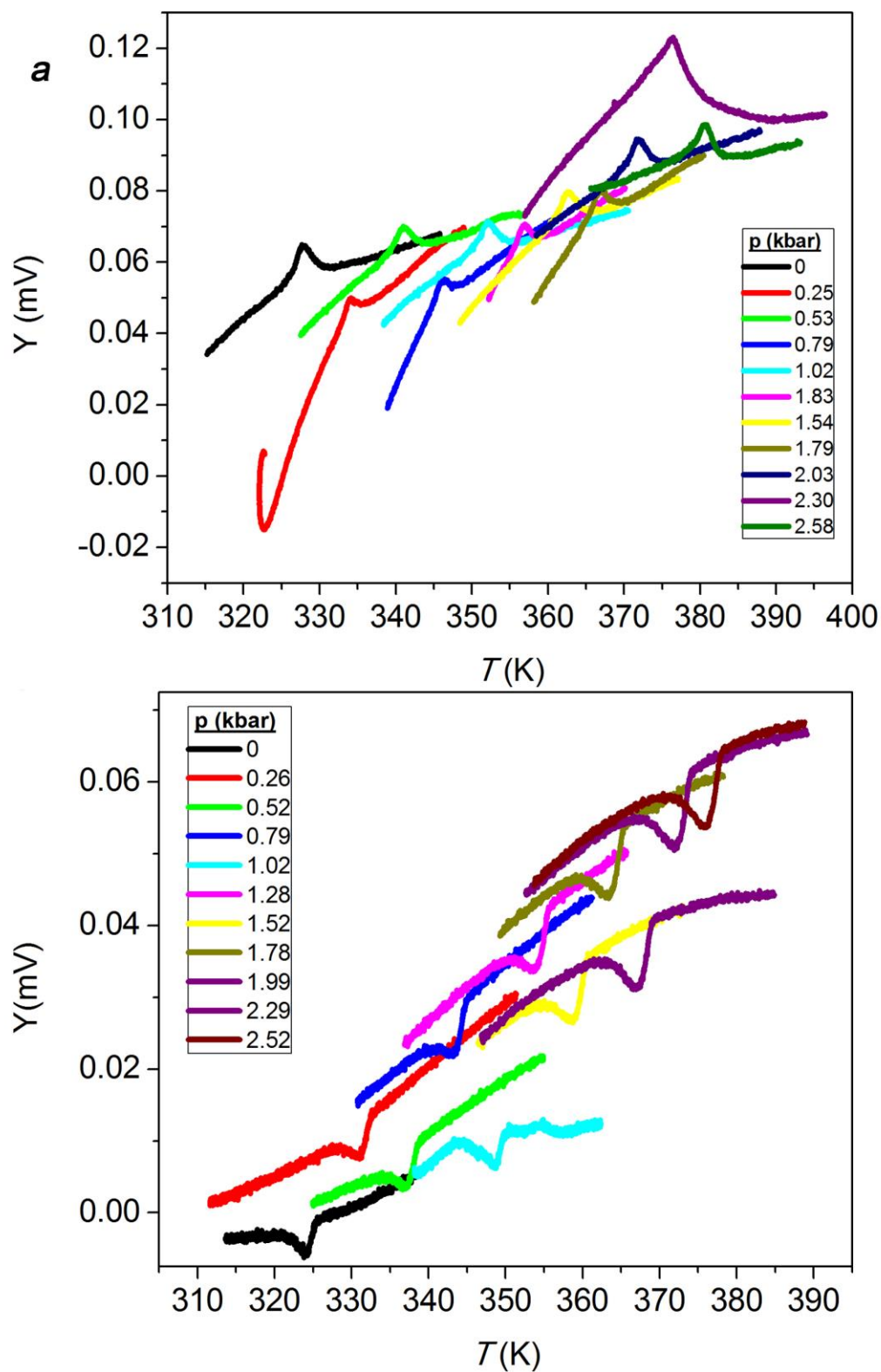
A partir de les dades experimentals obtingudes a partir del Differential Thermal Analysis s'han pogut extreure els resultats que es mostren a continuació.

Primerament, els senyals de sortida  $y$  del DTA dels experiments realitzats en les dues mostres es representen en les figures 8 i 9 on s'observen clarament els pics corresponents a la transicions de primer ordre. També es representen les sortides  $y$  i  $z$  en funció de la pressió (figures 10 i 11) on es constata la tendència lineal entre les dues variables en tots els casos. En els dos materials no es detecten sorolls ni vibracions destacables que distorsionin els resultats i per tant els resultats es donen per satisfactoris.

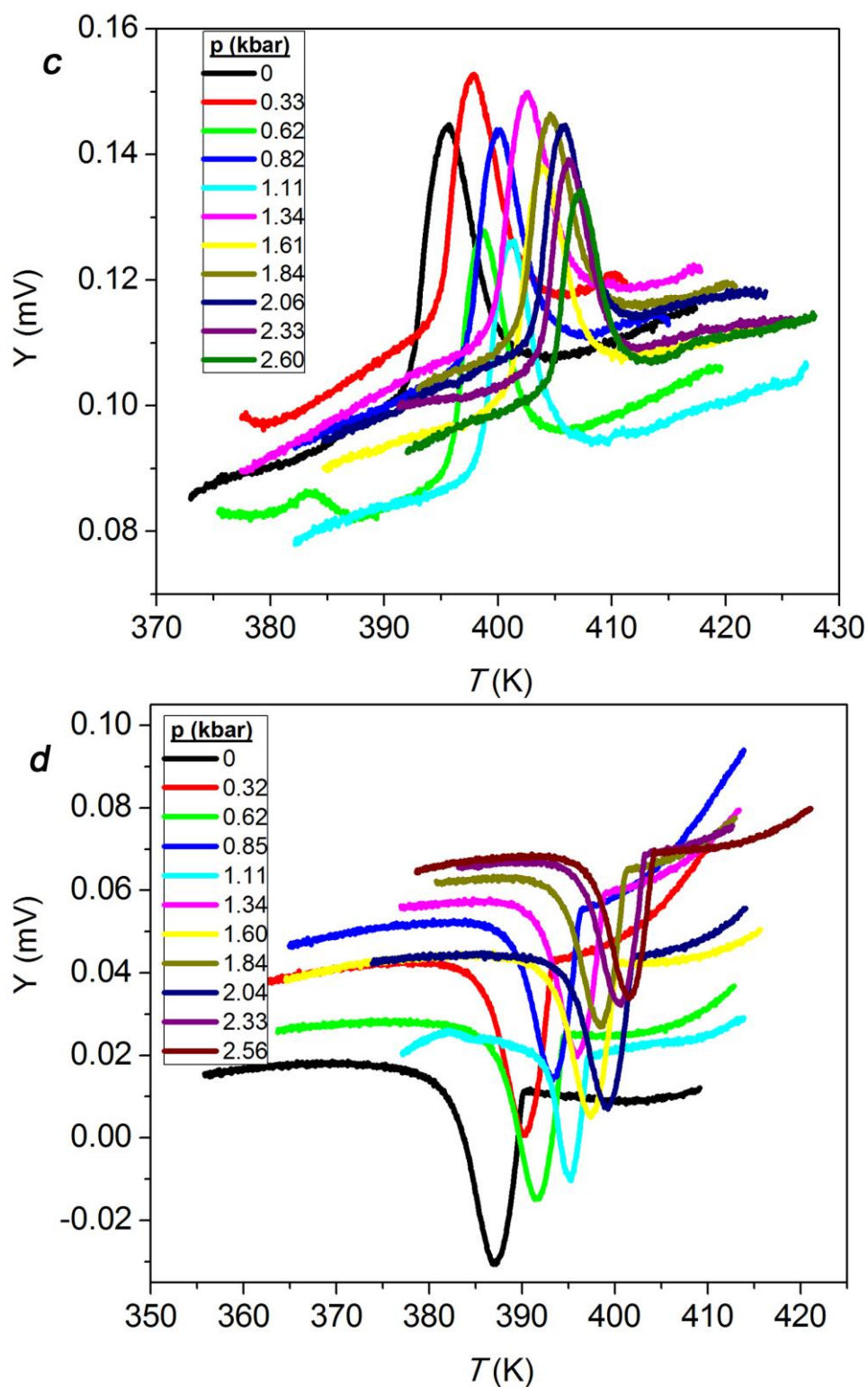


**Fig. 8** Senyals de sortida de DTA del 1-adamantanol, (a) escalfaments, (b) refredaments

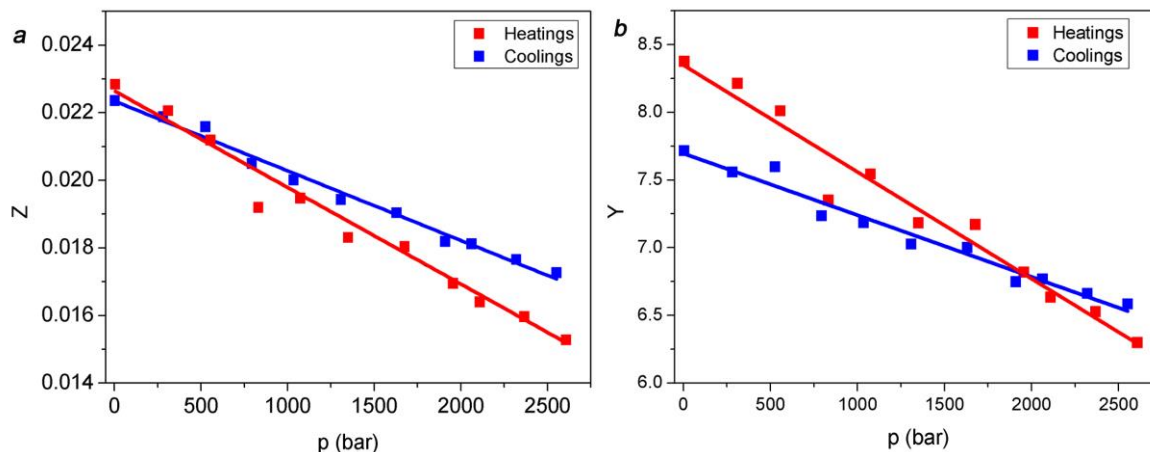




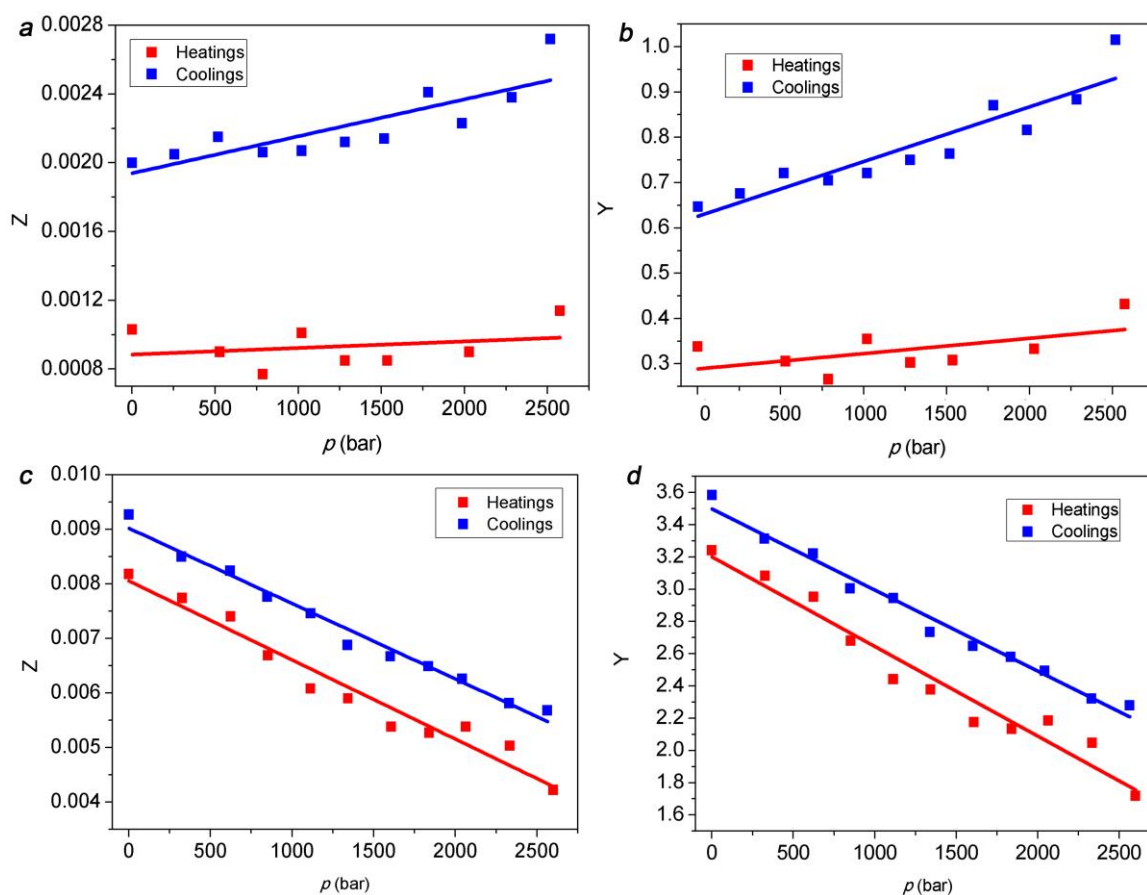
**Fig. 9** Senyals de sortida de DTA del 2-adamantanol, (a) escalfaments Fase III-II, (b) refredaments Fase III-II,



**Fig. 9** Senyals de sortida de DTA del 2-adamantanol, (c) escalfaments Fase II-I, (d) refredaments Fase II-I



**Fig. 9** 1-adamantanol, (a)  $z$ - $p$ , (b)  $y$ - $p$



**Fig. 10** 2-adamantanol, (a)  $z$ - $p$  fase III-II, (b)  $y$ - $p$  fase III-II, (c)  $z$ - $p$  fase II-I, (d)  $y$ - $p$  fase II-I

A més a més, a la taula 2 es mostren les pressions corregides a la que es produeixen les transicions posant de manifest la influència del fluid utilitzat en aquest sentit (diferència entre la pressió d'inici de l'experiment i la de la transició), així com les temperatures d'inici i fi de les transicions.

Experiment	Pressio (kbar)	Y (Entalpia no calibrada)	Z (Entropia no calibrada)	Ts (K)	Tf (K)	Amplada pic (K)	Histèresi (K)
P0H	0.00	8.37	0.02284	362.2	374.1	12	14
P250H	0.31	8.21	0.02206	367.6	381.2	14	18
P500H	0.56	8.01	0.02119	372.7	386.3	14	15
P750H	0.83	7.35	0.0192	379.7	386.7	7	22
P1000H	1.07	7.54	0.01947	381.6	394.8	13	18
P1250H	1.35	7.18	0.01831	387.0	399.5	12	20
P1500H	1.68	7.17	0.01804	392.1	404.1	12	19
P1750H	1.96	6.82	0.01695	396.9	408.1	11	19
P2000H	2.11	6.63	0.0164	399.1	410.1	11	21
P2250H	2.37	6.53	0.01597	403.2	414.7	12	19
P2500H	2.61	6.23	0.01528	406.8	418.4	12	19
P0H	0.00	3.24	0.00818	393.5	403.2	10	1
P250H	0.33	3.08	0.00774	395.0	403.2	8	2
P500H	0.62	2.95	0.0074	395.5	405.2	10	1
P750H	0.85	2.68	0.00669	396.5	405.1	9	0
P1000H	1.11	2.44	0.00608	398.8	404.4	6	1
P1250H	1.34	2.38	0.0059	398.4	407.9	10	0
P1500H	1.61	2.18	0.00538	401.6	409.2	8	1
P1750H	1.84	2.14	0.00527	401.7	409.2	7	1
P2000H	2.06	2.19	0.00538	403.5	409.6	6	1
P2250H	2.33	2.05	0.00503	404.9	410.5	6	2
P2500H	2.60	1.72	0.00422	403.5	409.6	6	-1
P0H	0.00	0.34	0.00103	325.5	330.1	5	0
P250H	0.53	0.31	0.0009	338.0	345.5	7	--
P500H	0.77	0.27	0.00077	344.3	349.6	5	0
P1000H	1.02	0.36	0.00101	348.9	355.1	6	-1
P1250H	1.28	0.30	0.0085	354.4	357.6	3	-2
P1500H	1.54	0.31	0.00085	359.3	364.6	5	-2
P1750H	1.79	0.11	0.003	365.7	368.1	2	0
P2000H	2.03	0.33	0.0009	368.0	373.1	5	-1
P2250H	2.29	1.47	0.00391	368.7	381.6	13	-6
P2500H	2.57	0.43	0.00114	376.2	382.1	6	-4

Taula 2 Valors obtinguts a partir dels experiments realitzats amb el DTA

		<b>Amplada de pic (K)</b>	<b>(dT/dp) K/kbar</b>	<b>Histèresi (K)</b>
<b>1-ada</b>	Escalfament	11.8	17.9	17.5
	Refredament	12.0	15.4	
<b>2-ada Fase III-II</b>	Escalfament	5.2	20.0	-1.5
	Refredament	8.7	21.4	
<b>2-ada Fase II-I</b>	Escalfament	7.3	5.3	0.5
	Refredament	9.2	5.0	

**Taula 3** Valors dels pics obtinguts al DTA

A partir d'aquestes dades es poden fer les següents consideracions:

Pel que fa al 1-adamantanol, en primer lloc s'observa en el gràfic  $z-p$ , que el valor de la  $z$  (que equival a l'entropia abans de calibrar) corresponent a l'escalfament realitzat a 750 bar produeix una dispersió important respecte les altres dades i s'ha decidit eliminar-la de l'estudi.

En segon lloc, les transicions són estretes (al voltant dels 11-12 K) i ben definides i es mouen gradualment a temperatures més altes a mesura que la pressió augmenta. També es pot comprovar que aquest ritme de desplaçament de la temperatura segons la pressió és de mitjana de 15-17 K/kbar i presenten una histèresi mitjana considerable d'uns 17.5 K al llarg del rang de pressions.

Pel que fa al 2-adamantanol, s'ha de diferenciar el comportament entre les dues transicions. Respecte al pic més petit, el de la fase III-II, s'observa que el seu valor energètic és molt inferior comparat amb l'altre i per tant, no serà útil per dur a terme un cicle de refrigeració. És per això que només s'han calculat les propietats termodinàmiques d'aquest pic, però no s'ha fet un estudi del seu efecte barocalòric ni de la seva possible implementació en un dispositiu de refrigeració.

D'altra banda, degut a un inici de l'escalfament massa proper a aquesta primera transició, algunes corbes tenien un pendent tan pronunciat que era impossible integrar-les o el valor obtingut tenia una dispersió enorme i no era assumible. Per aquest motiu, s'han eliminat de l'estudi les dades a les pressions de 250, 1750 i 2250 bar. Addicionalment, es pot extreure que els pics són molts estrets (5-8 K), també augmenten amb la pressió (20 K/kbar) i presenten una histèresi gairebé nul·la de (1 K).

En el cas del pic més energètic, fase II-I, totes les dades experimentals han resultat acceptables i com s'observa en el gràfic  $z-p$ , cap dada mostra una dispersió considerable i conseqüentment s'han pogut dut a terme els càlculs posteriors sense eliminar-ne cap. En aquest pic, les transicions tenen una amplitud d'uns 7-9 K i també tenen lloc a major temperatura a mesura que augmenta la pressió però a un ritme molt inferior als altres dos pics



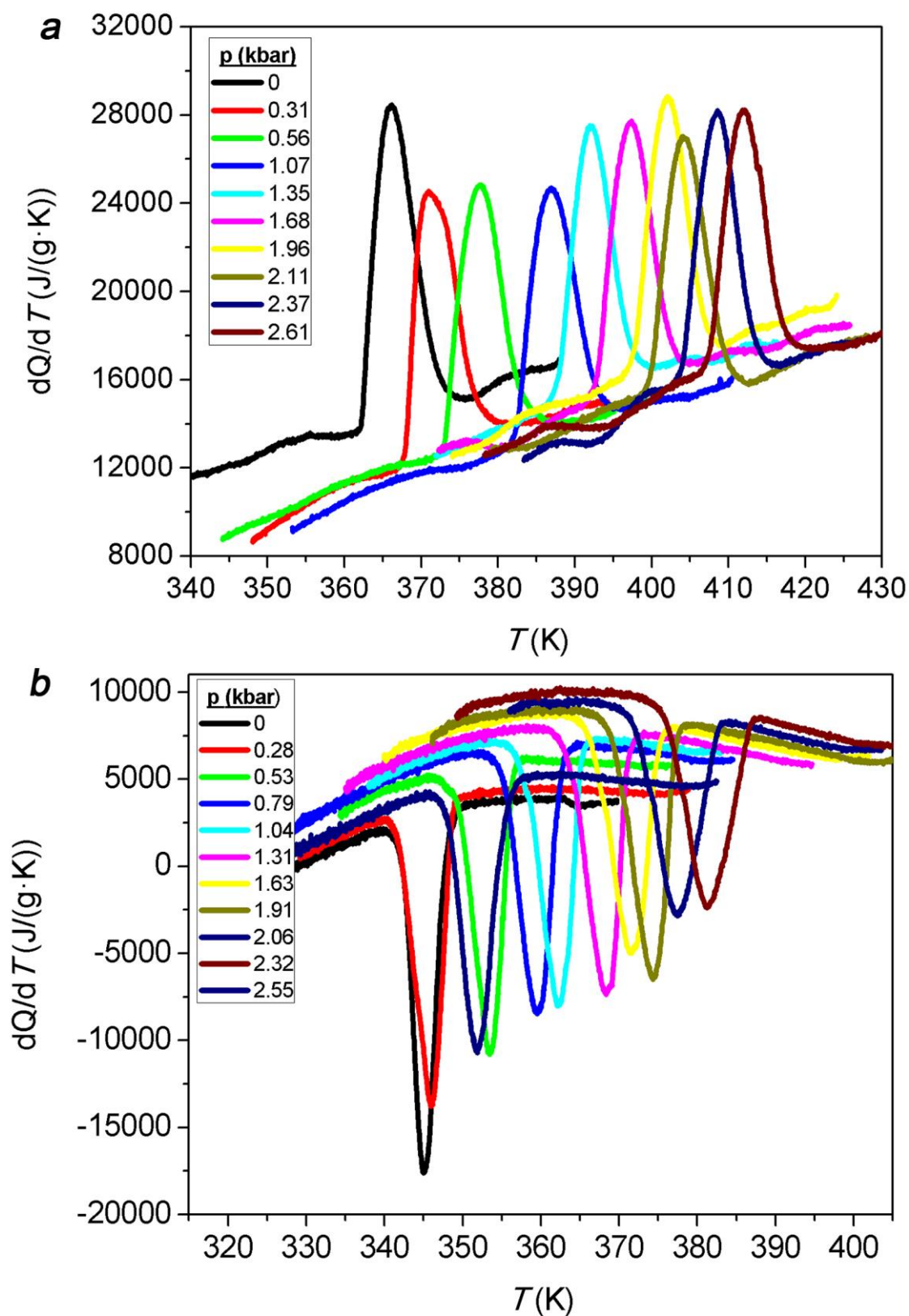
estudiats únicament de 5 K/kbar. En aquest cas, la histèresi del material és molt petita d'1 K de mitjana.

### 6.2.1. Variacions d'entalpia ( $\Delta H$ ) i d'entropia ( $\Delta S$ ) a la transició

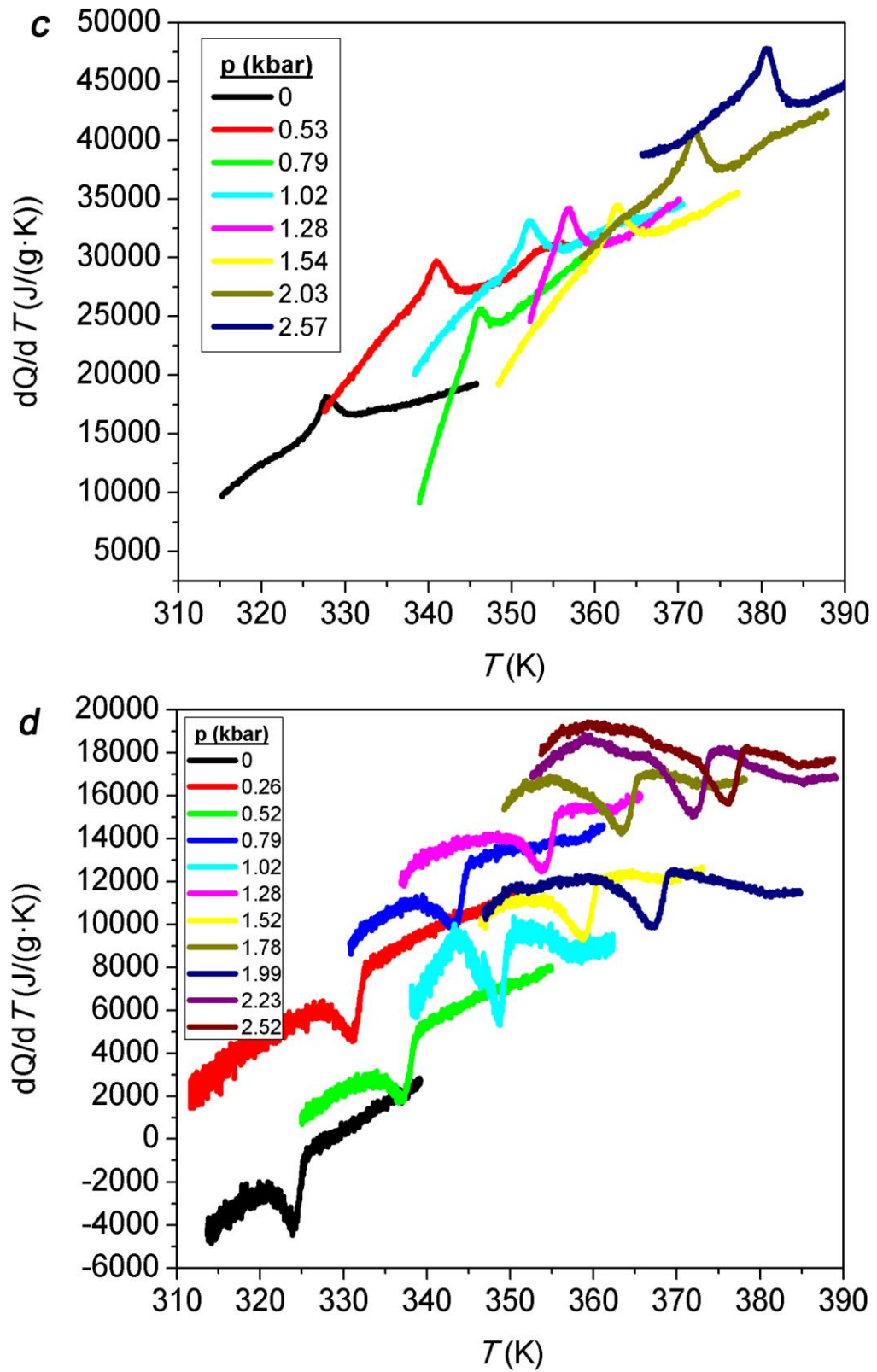
Un cop aplicades les correccions de pressió i calibratge es poden treure les propietats termodinàmiques dels materials segons les fórmules (Eq.5.3),(Eq.5.4). Aquests valors queden recollits a la taula 4 i porten a les corbes d'entalpia i entropia a la transició que es mostren a les figures (12-13). En el cas de tractar-se de transicions a pressió constant, es pot obtenir el calor de la transició a partir de l'entalpia.

	Experiment	Pressió (kbar)	Entalpia (J/g)	Entropia J/(K·kg)	Experiment	Pressió (kbar)	Entalpia (J/g)	Entropia J/(K·kg)
1-Adamantanol	P0H DSC	0.001	75.4	208	P0C DSC	0.001	69.4	190
	P250H	0.31	74.2	205	P250C	0.28	70.0	192
	P500H	0.56	73.2	202	P500C	0.53	69.9	194
	P750H				P750C	0.79	70.0	194
	P1000H	1.07	71.1	197	P1000C	1.04	69.7	195
	P1250H	1.35	68.5	191	P1250C	1.31	70.4	198
	P1500H	1.68	69.8	195	P1500C	1.63	71.4	201
	P1750H	1.96	67.3	189	P1750C	1.91	70.2	200
	P2000H	2.11	66.1	185	P2000C	2.06	72.2	205
	P2250H	2.37	66.0	185	P2250C	2.32	71.3	204
	P2500H	2.61	64.6	181	P2500C	2.55	71.8	206
2-Adamantanol Fase II-I	P0H DSC	0.001	25.2	64	P0C DSC	0.001	29.9	73
	P250H	0.33	24.8	62	P250C	0.32	29.4	70
	P500H	0.62	24.6	59	P500C	0.62	29.5	68
	P750H	0.85	22.9	53	P750C	0.85	28.2	64
	P1000H	1.11	21.4	48	P1000C	1.11	28.4	61
	P1250H	1.34	21.6	47	P1250C	1.34	27.1	56
	P1500H	1.61	20.1	42	P1500C	1.60	26.9	54
	P1750H	1.84	20.4	41	P1750C	1.83	27.1	53
	P2000H	2.06	21.4	42	P2000C	2.04	26.8	51
	P2250H	2.33	20.7	39	P2250C	2.33	26.0	47
	P2500H	2.60	18.3	33	P2500C	2.56	26.2	46
2-Adamantanol Fase III-II	P0H DSC	0.001	5.1	15	P0C DSC	0.001	6.7	22
	P250H	--			P250C	0.26	7.8	26
	P500H	0.53	6.9	20	P500C	0.52	8.4	28
	P750H	0.77	6.0	18	P750C	0.79	8.3	28
	P1000H	1.02	8.2	24	P1000C	1.02	8.6	29
	P1250H	1.28	7.1	21	P1250C	1.28	9.1	31
	P1500H	1.54	7.3	22	P1500C	1.52	9.4	32
	P1750H				P1750C	1.73	10.9	37
	P2000H	2.03	8.2	25	P2000C	1.99	10.3	35
	P2250H				P2250C	2.29	11.4	39
	P2500H	2.57	11.2	34	P2500C	2.52	13.4	46

**Taula 4** Valors d'entalpia i entropia a la transició

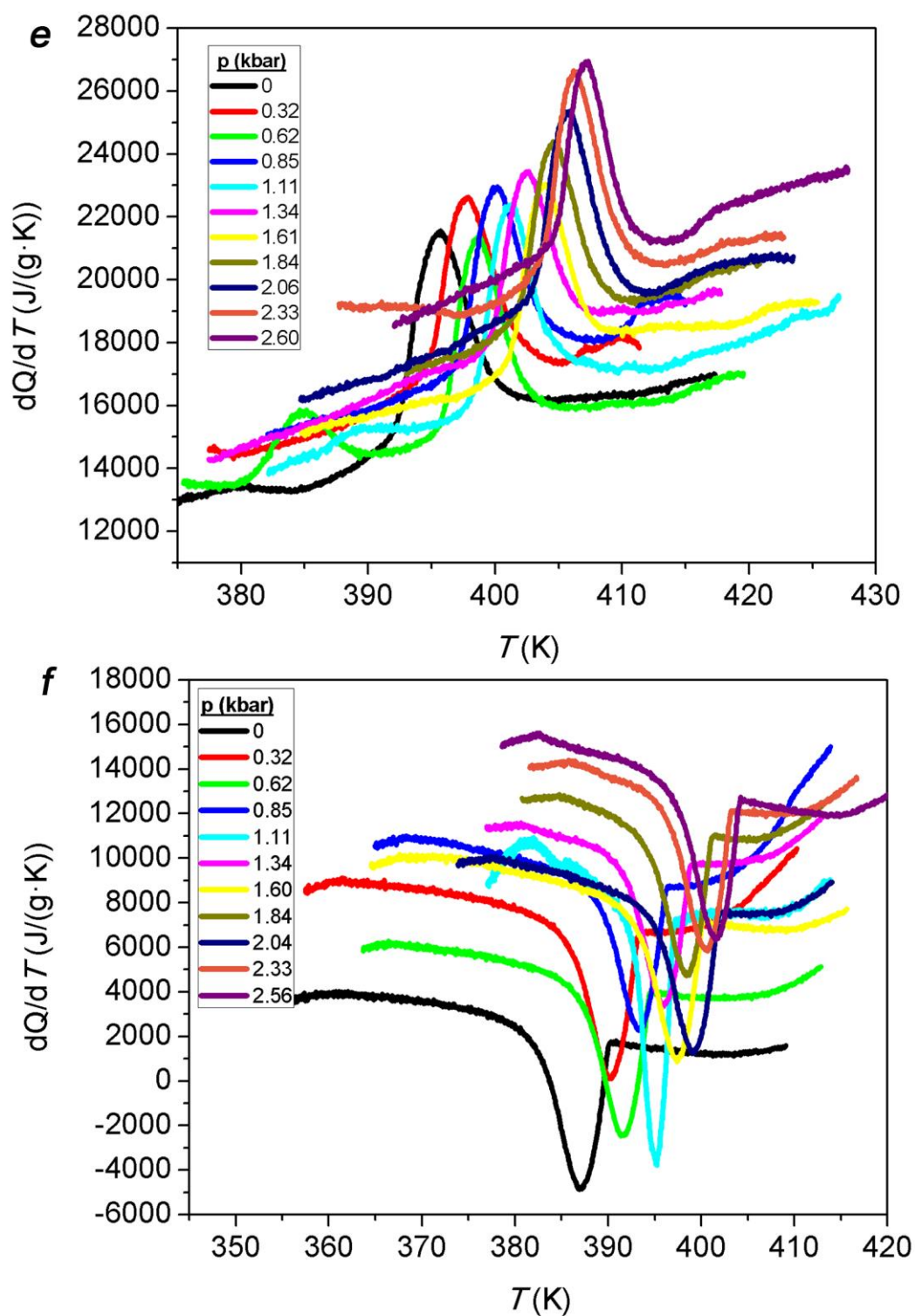


**Fig. 12** Corbes de flux de calor  $dQ/dT$  en funció de la temperatura (a) 1-Adamantanol escalfament, (b) 1-Adamantanol refredament

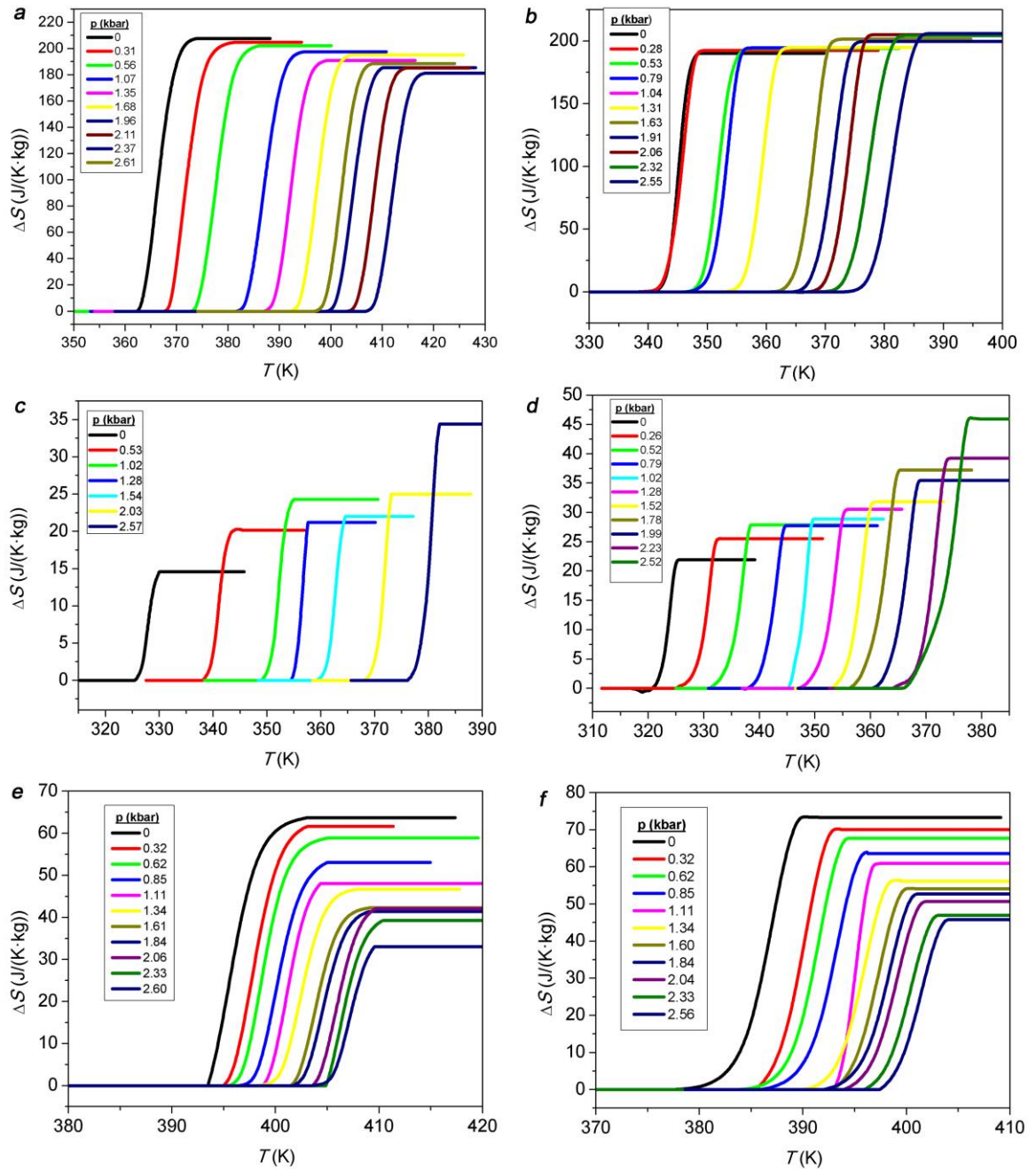


**Fig. 12** Corbes de flux de calor  $dQ/dT$  en funció de la temperatura (c) 2-adamantanol escalfament fase III-II, (d) 2-adamantanol refredament fase III-II



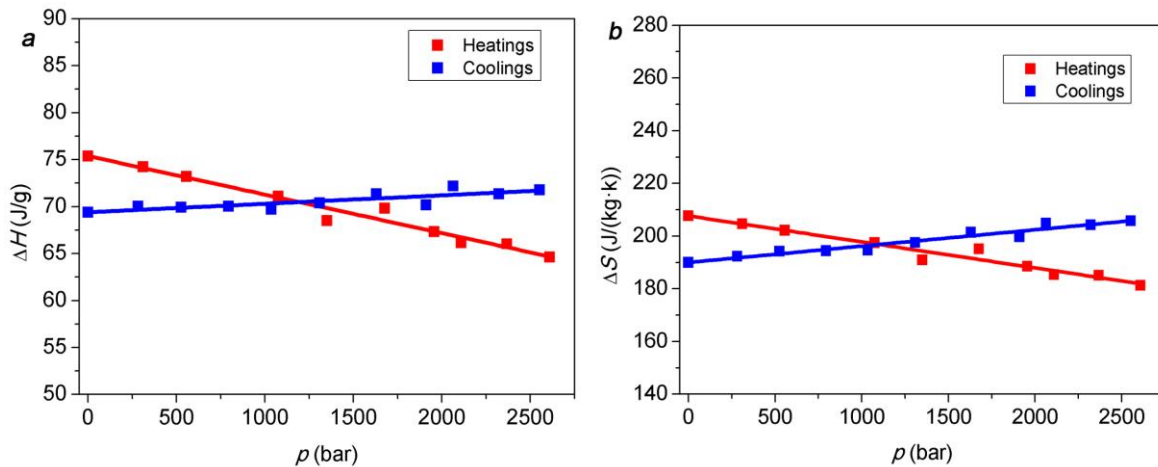


**Fig. 12** Corbes de flux de calor  $dQ/dT$  en funció de la temperatura (e) 2-adamantanol escalfament fase II-I, (f) 2-adamantanol refredament fase II-I.

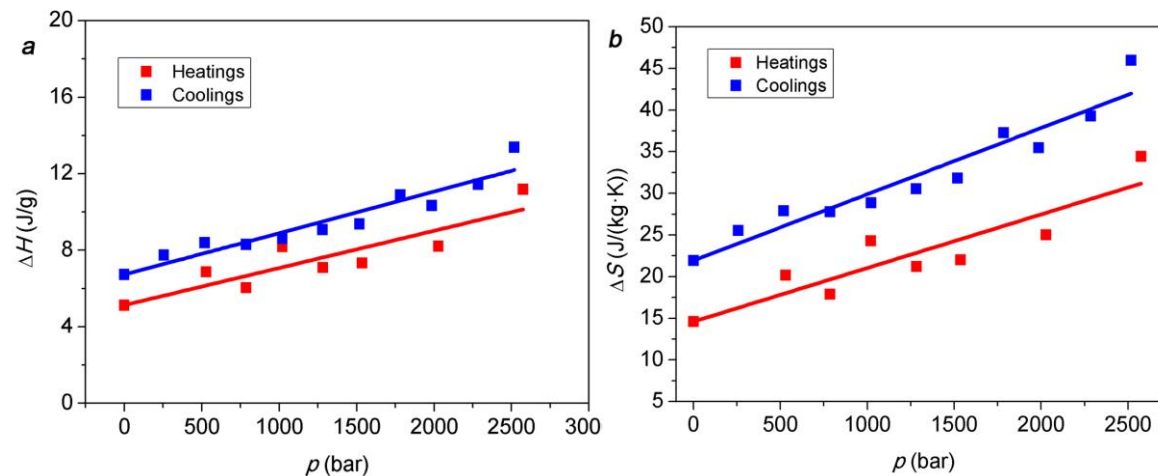


**Fig. 13** Corbes de canvi d'entropia a l'induir la transició fins a una temperatura  $T$ , respecte l'entropia de la fase de baixa temperatura (a) 1-Adamantanol escalfament, (b) 1-Adamantanol refredament, (c) 2-Adamantanol escalfament fase III-II, (d) 2-Adamantanol refredament fase III-II, (e) 2-Adamantanol escalfament fase II-I, (f) 2-Adamantanol refredament fase II-I.

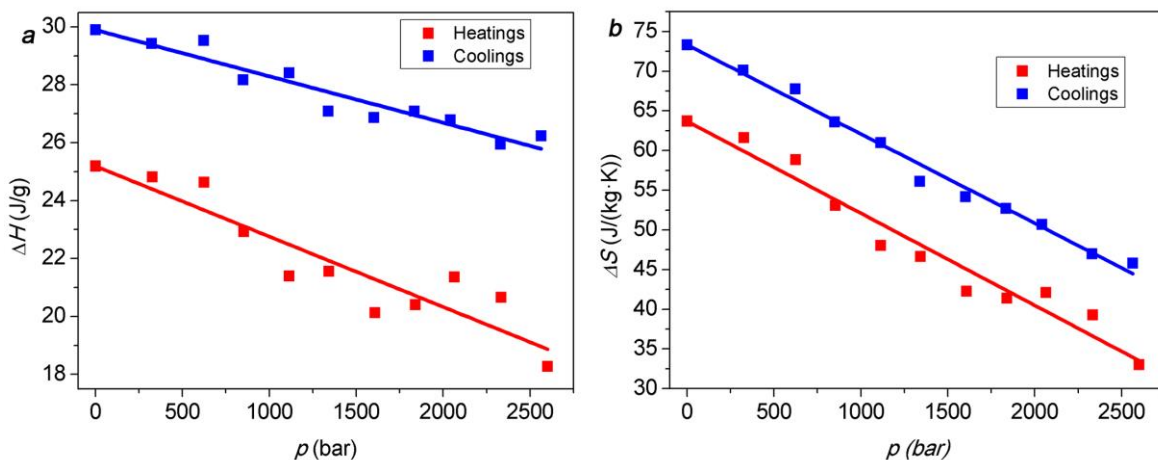
Adicionalment, també s'ha exposat l'evolució d'aquestes magnituds en funció de la pressió (figures 14-16).



**Fig. 14** Evolució de l'entalpia i l'entropia respecte la pressió per l'1-Adamantanol (a) gràfic H-p, (b) gràfic S-p



**Fig. 15** Evolució de l'entalpia i l'entropia respecte la pressió pel 2-Adamantanol Fase III-II (a) gràfic H-p, (b) gràfic S-p



**Fig. 16** Evolució de l'entalpia i l'entropia respecte la pressió pel 2-Adamantanol Fase II-I (a) gràfic H-p, (b) gràfic S-p

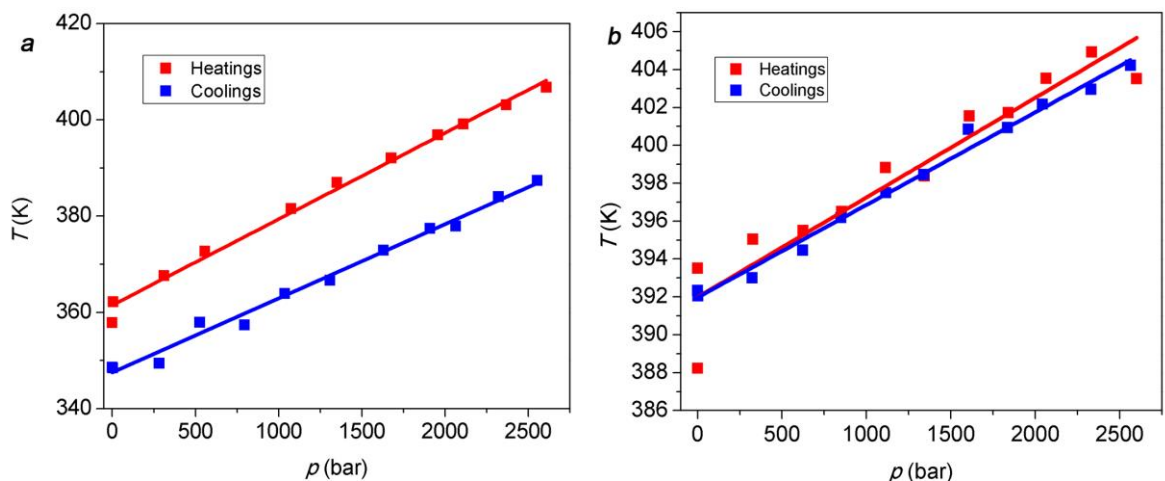
Per últim, a la taula 5 es mostren les variacions mitjanes de la transició en els 3 pics. Es comprova que l'1-adamantanol presenta uns valors considerablement superiors al 2-adamantanol i també que el valor energètic del pic petit és molt baix.

		Entropia J/(K·Kg)	Entalpia (J/g)
1-ada	Escalfament	194	69.6
	Refredament	198	70.6
2-ada Fase III-II	Escalfament	22	7.5
	Refredament	32	9.5
2-ada Fase II-I	Escalfament	22	48.2
	Refredament	28	58.4

**Taula 5** Valors mitjans d'entalpia i entropia a la transició

### 6.2.2. $T$ - $P$ i $dT/dp$

A més a més, a partir dels experiments realitzats amb el DTA també es pot extreure la variació de la temperatura de transició dels materials en funció de la pressió (figura 17). A més, el pendent d'aquesta recta ( $dT/dp$ ), serà un indicador a tenir en compte a l'hora de valorar la idoneïtat del material. En ambdós materials s'observa la relació positiva entre les dues magnituds.



**Fig. 17** Gràfic  $T$ - $P$  (a) 1-adamantanol, (b) 2-adamantanol

Així doncs, pel que fa a la pendent  $dT/dp$ , s'obté que, per una banda, l'1-adamantanol presenta un valor de la  $dT/dp = 17.21 \text{ K/kbar}$  als escalfaments i  $15.77 \text{ K/kbar}$  als refredaments. Aquests valors són molt grans i prometedors per a un cicle de refrigeració. De l'altra, el 2-adamantanol té uns valors de  $dT/dp$  inferiors a l'1-adamantanol  $4.54 \text{ K/kbar}$  escalfaments i  $4.98 \text{ K/kbar}$  refredaments però també es considerarien acceptables en un cicle.

### 6.2.3. Clausius-Clapeyron

Per últim, a partir de la relació de Clausius-Clapeyron (Eq. 2.5) s'observa que en els dos materials la  $\Delta V/dp$  és negativa i, és a dir, que el material augmenta de volum al fer la transició en el sentit d'escalfament.

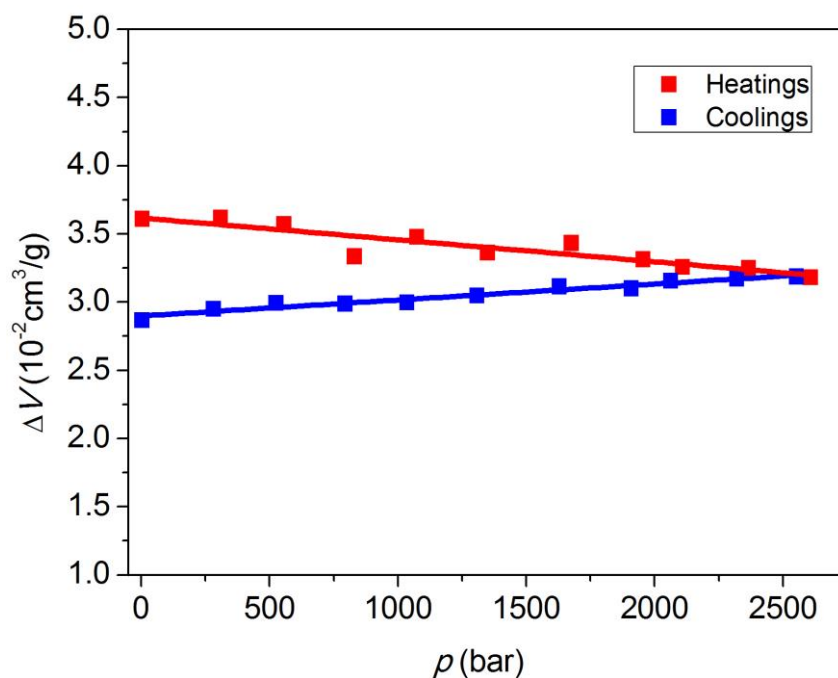


Fig. 18 Relació entre la  $\Delta V$ – $p$  en l'1-adamantanol

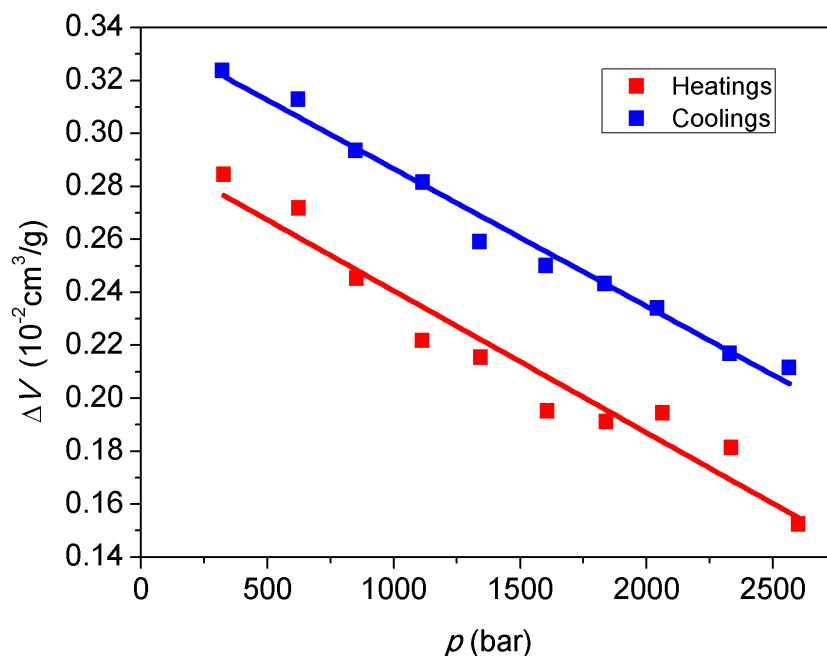


Fig. 19 Relació entre la  $\Delta V$ – $p$  en el 2-adamantanol

Tanmateix, als refredaments de l'1-adamantanol s'observa un comportament invers del material. Aquest comportament inesperat podria ser atribuïble al procés de calibratge utilitzat que ha provocat que unes dades originals que tenien una tendència pràcticament horitzontal se'ls hi hagi introduït un pendent cap amunt. Tanmateix aquesta variació es troba dins els marges d'error del 10-15% i es pot considerar constant.

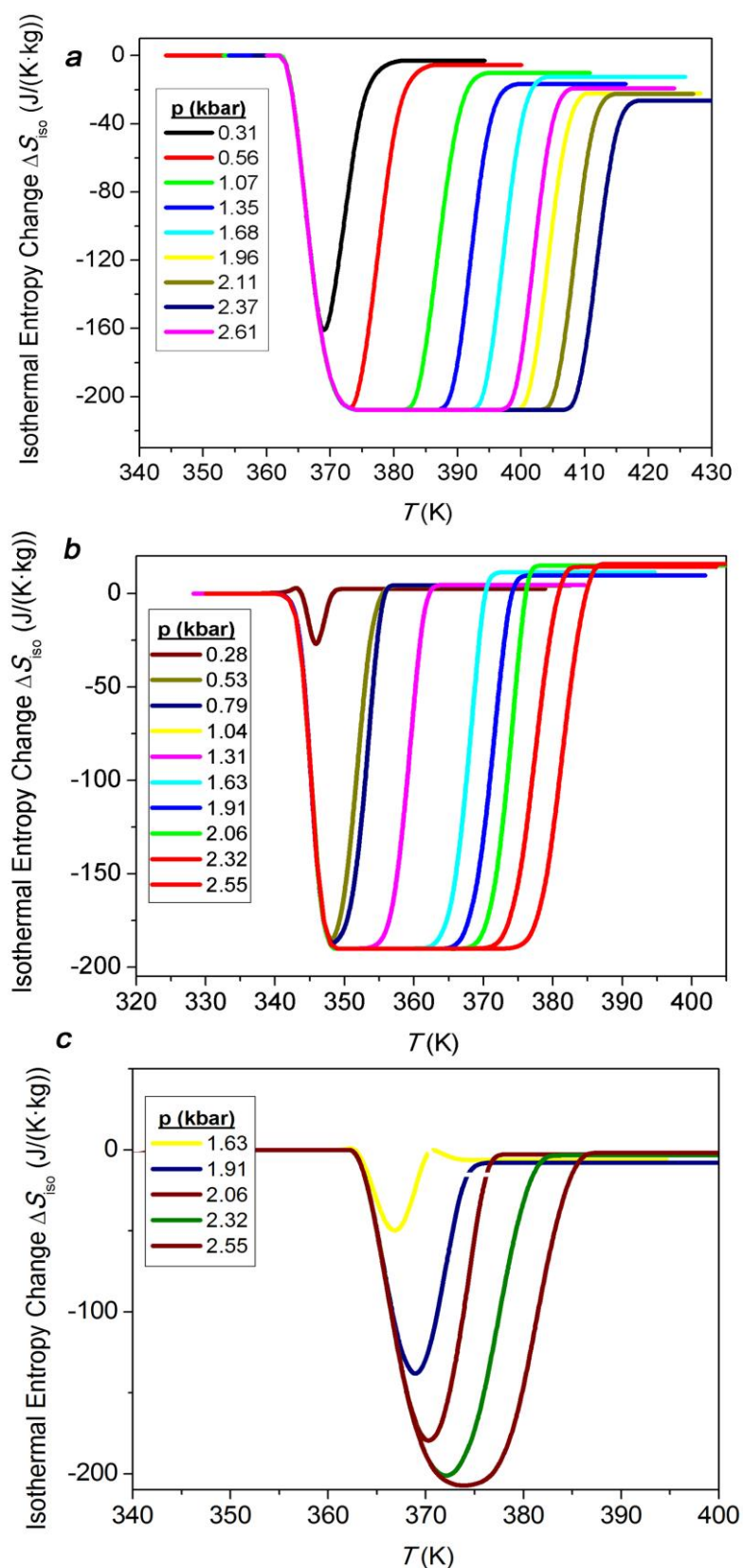
### 6.3. Efecte barocalòric

Una vegada obtingudes les corbes d'entropia a diferents pressions ja es poden calcular els efectes barocalòrics dels materials. Per trobar la  $\Delta S_{iso}$ , es resten les corbes d'entropia respecte les de la pressió atmosfèrica. En primer lloc, s'han fet les restes entre els escalfaments respecte la pressió atmosfèrica d'escalfament i els refredaments respecte la pressió atmosfèrica de refredament i per últim s'ha fet tal i com es produiran en un cicle de refrigeració, és a dir, entre les corbes de refredament a alta pressió i la d'escalfament a pressió atmosfèrica. D'aquesta manera, s'observa l'efecte de la histèresi en el cicle. Els valors marcats en vermell a les taules 6 i 8 corresponen a pressions baixes que no compleixen les condicions de reversibilitat i és per això que no s'han mostrat a les gràfiques 20c i 21c.

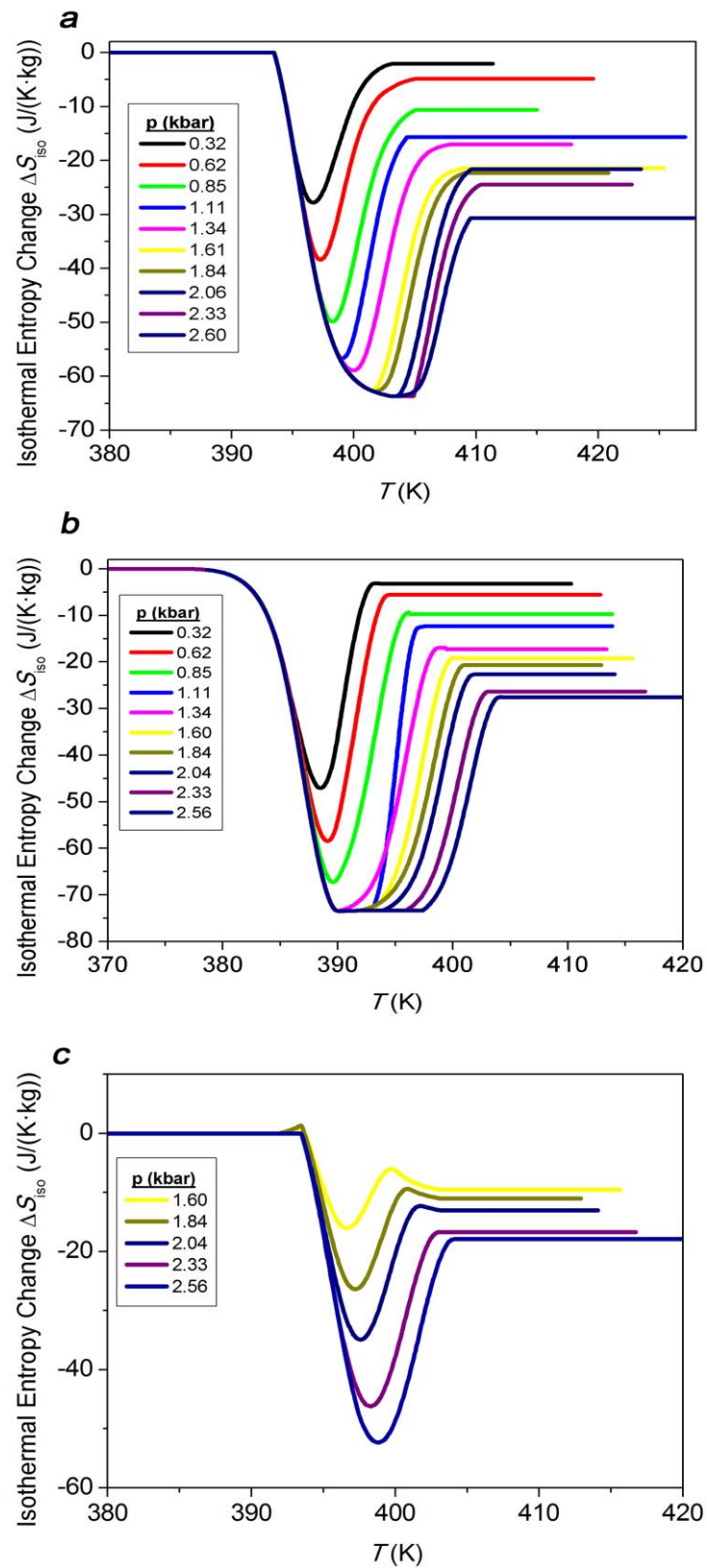
#### 6.3.1. Variació d'entropia isoterma ( $\Delta S_{iso}$ ) i variació de temperatura adiabàtica ( $\Delta T_{ad}$ )

A les gràfiques (figura 20 i figura 21) es mostren  $\Delta S_{iso}$  de cada pressió segons els diferents processos. S'obtenen uns valors de canvi d'entropia isotherm que es mostren a la taula 6. El valors màxim s'obtenen a les pressions més elevades (2500 bar) i en el del 1-adamantanol és molt més elevat que el del 2-adamantanol.





**Fig. 20** Variació d'entropia isoterma a la transició en l'1-adamantanol (a) Entre escalfaments (b) Entre refredaments (c) Cicle real: refredament-escalfament



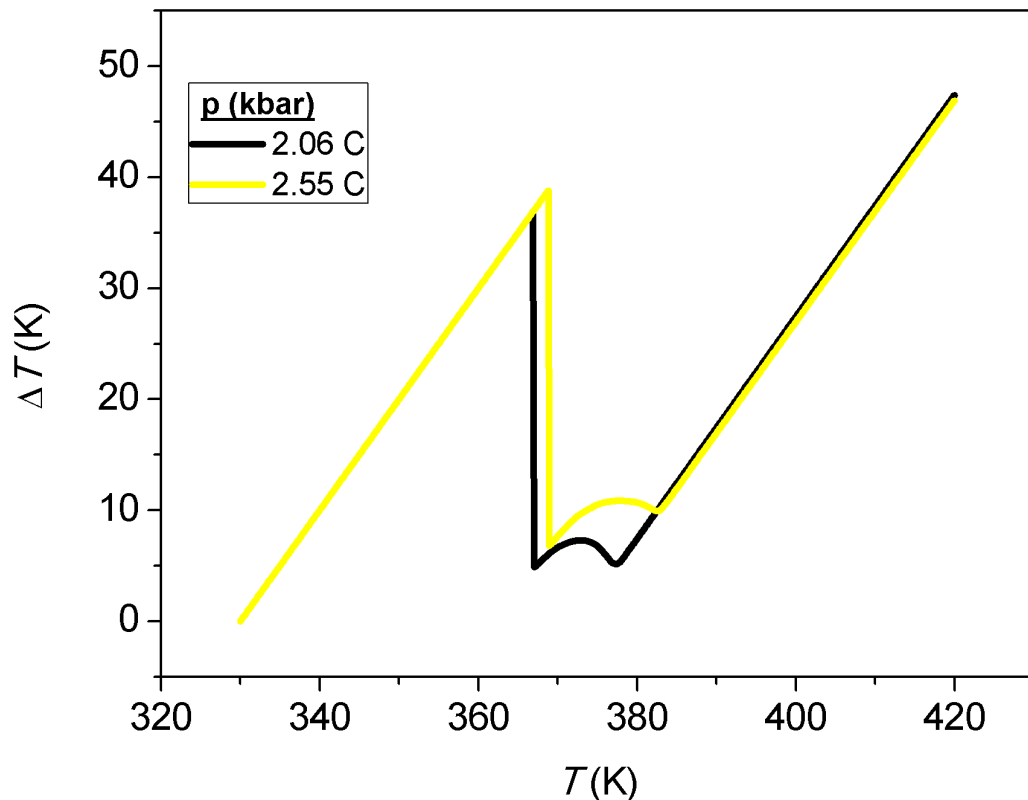
**Fig. 21** Variació d'entropia isoterma a la transició en el 2-adamantanol (a) Entre escalfaments (b) Entre refredaments (c) Cicle real: refredament-escalfament



	pressió (kbar)	Entre escalfaments PxH-P0H J/(K·kg)	pressió (kbar)	Entre refredaments PxC-P0C J/(K·kg)	Cicle real PxC-P0H J/(K·kg)
1-Adamantanol	0.31	161	0.28	27	-192
	0.56	206	0.53	185	-195
		--	0.79	187	-195
	1.07	208	1.04	190	-192
	1.35	208	1.31	190	-159
	1.68	208	1.63	190	49
	1.96	208	1.91	190	138
	2.11	208	2.06	190	179
	2.37	208	2.32	190	201
	2.61	208	2.55	190	207
2-Adamantanol	0.33	28	0.32	47	-70
	0.62	38	0.62	58	-64
	0.85	50	0.85	67	-44
	1.11	57	1.11	73	-21
	1.34	59	1.34	73	-8
	1.61	63	1.60	73	16
	1.84	63	1.83	73	26
	2.06	64	2.04	73	35
	2.33	64	2.33	73	46
	2.60	64	2.56	73	52

**Taula 6** Valors de la variació d'entropia isoterma  $\Delta S_{iso}$  a la transició sense incloure la C

Pel que fa a la  $\Delta T_{ad}$  és necessari tenir present la capacitat calorífica del material ja que no és possible efectuar la resta horitzontal de les corbes perquè aquestes no coincideixen en alguns punts i això provoca incongruències com restar un punt respecte res (fig. 22).



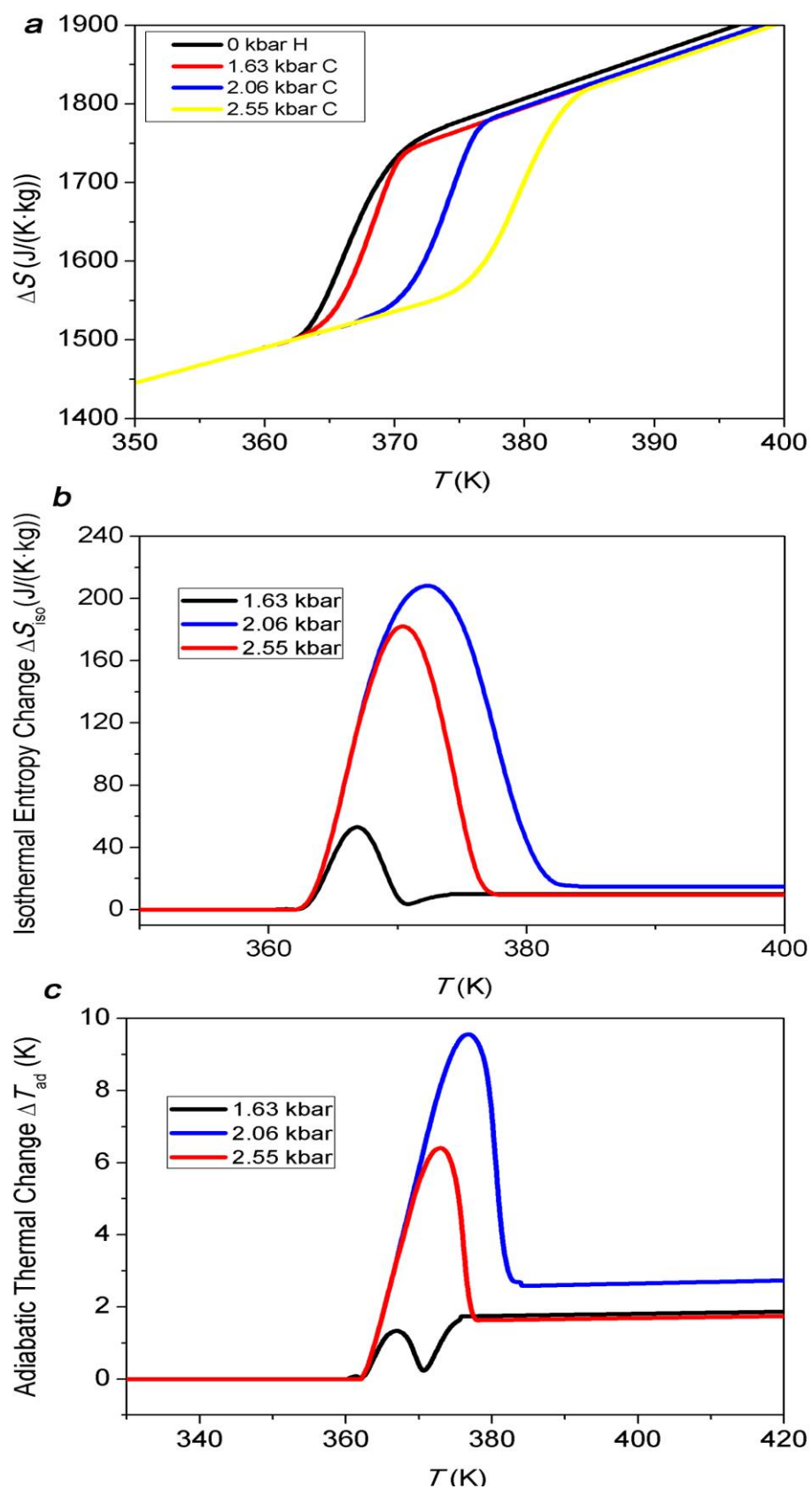
**Fig. 22** Exemple de la resta horitzontal de corbes per trobar la  $\Delta T_{ad}$  sense incloure la  $C$  en un canvi adiabàtic reversible

### 6.3.2. Inclusió de $C$ al càlcul de l'efecte barocalòric

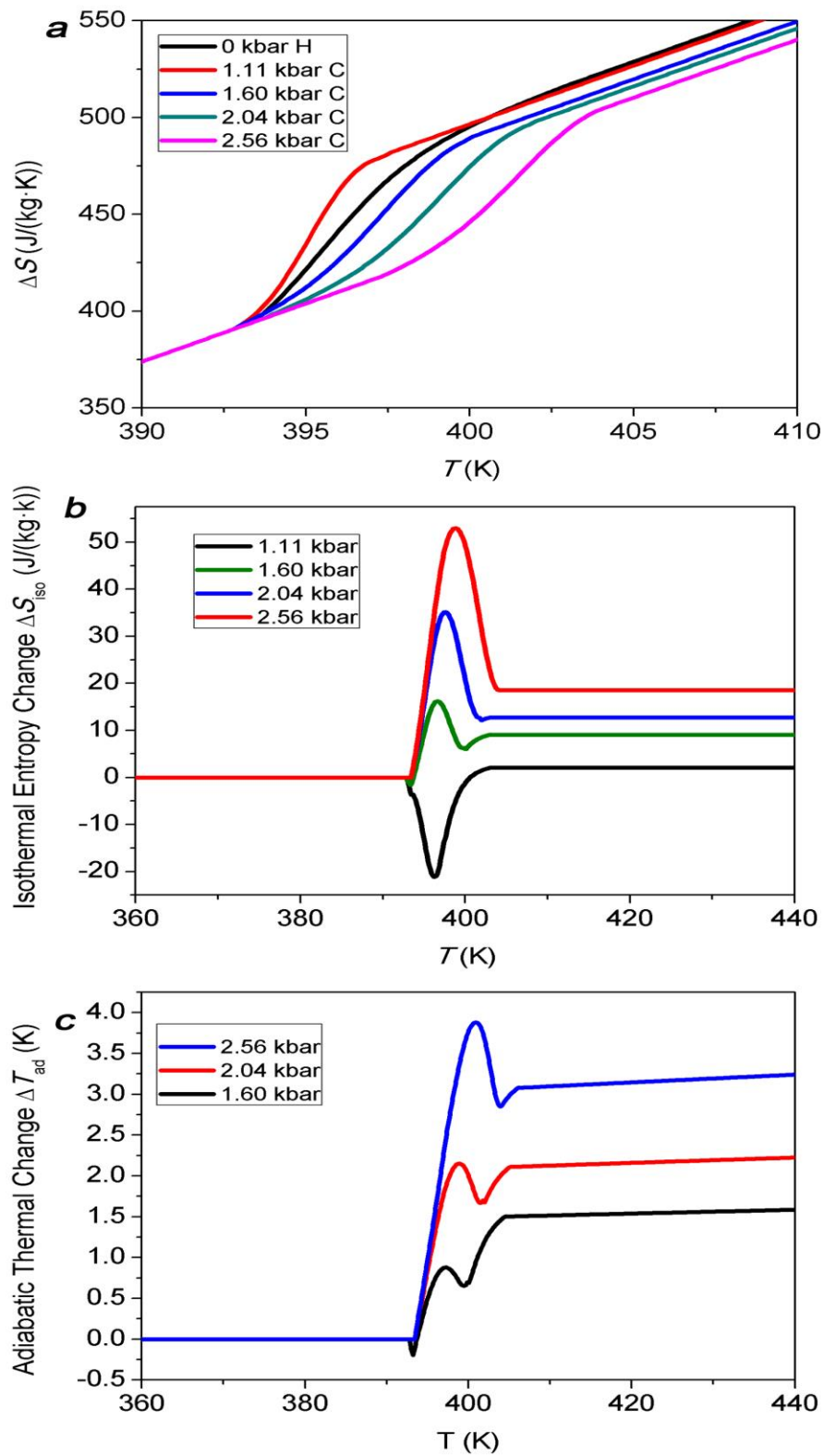
Per tant, per tal d'obtenir les magnituds reals de l'Efecte Barocalòric, caldrà aplicar l'efecte de la capacitat calorífica dels materials a les corbes d'entropia. Com es pot observar, això resulta en la inclinació d'aquestes corbes i ara ja sí és possible calcular la  $\Delta S_{iso}$ ,  $\Delta T_{ad}$ .

Degut a que l'objectiu del treball és estudiar la possible implementació d'un cicle de refrigeració dut a terme per l'1 o el 2-adamantanol, només s'han fet les corbes d'entropia amb la  $C$  inclosa en les pressions que permeten efectuar aquest cicle. Com s'explica més endavant en el capítol de la reversibilitat, en el dos materials de l'estudi és a partir dels 1500 bar que es té un cicle reversible. És per això que s'han fet les corbes únicament a les pressions dels experiments de refredaments iniciats a 1500, 2000 i 2500 bar a més de la d'escalfament a pressió atmosfèrica que serà la referència per fer les restes de les corbes.

Les corbes d'entropia obtingudes es mostren a les figures 23a i 24a i les de l'Efecte Barocalòric es poden observar a les figures 23bc i 24bc. A la taula 7 es mostren els valors d'aquestes variacions d'entropia isoterma i temperatura adiabàtica on clarament queda palès que l'efecte barocalòric augmenta amb l'increment de la pressió.



**Fig. 23** Corbes de l'1-adamantanol amb la C inclosa (a) Corbes entropia, (b)  $\Delta S_{iso}$ , (c) Corbes  $\Delta T_{ad}$



**Fig.24** Corbes del 2-adamantanol amb la C inclosa (a) Corbes entropia, (b)  $\Delta S_{iso}$ , (c) Corbes  $\Delta T_{ad}$

	pressió (kbar)	$\Delta S_{iso}$ J/(K·kg)	$\Delta T_{ad}$ (K)
1-Adamantanol	1.63	53.0	2.2
	2.06	182.2	6.4
	2.55	208.2	9.6
2-adamantanol	1.60	16.2	1.9
	2.04	35.1	2.6
	2.56	53.0	3.9

**Taula 7** Valors de la  $\Delta S_{iso}$  i la  $\Delta T_{ad}$  amb la C inclosa

## 6.4. Implementació en cicles de refrigeració

Al punt anterior s'han determinat les magnituds de l'efecte barocalòric dels materials estudiats. A continuació, s'estudien dos aspectes que fan referència a la implementació en un cicle de refrigeració, és a dir, si aquests efectes barocalòrics trobats seran aprofitables en un dispositiu. En primer lloc, es determina la reversibilitat i a continuació es calcula la Capacitat de Refrigeració (RC) del cicle.

### 6.4.1. Reversibilitat

En un cicle de refrigeració és essencial que el material el pugui dur a terme de forma contínua i ciclable. Per a què això succeeixi cal que la corba de refredament a alta pressió tingui una temperatura més alta que la d'escalfament a baixa pressió. D'aquesta manera s'aconseguirà que el material pugui assolir les condicions per tornar a escalfar-se. Això només es donarà a partir de certa pressió, ja que la histèresi desplaça les corbes d'entropia en refredament cap a baixes temperatures respecte les d'escalfament [12]. En el cas dels materials d'aquest treball en ambdós casos, a partir d'una pressió de 1500 bar s'assoleix la reversibilitat del cicle, ja que fins llavors les corbes de refredament queden a l'esquerra de les d'escalfament i el cicle és irreversible. Per tant, serà a partir d'aquesta pressió de 1500 bar que s'hauria de dissenyar el dispositiu perquè sigui viable. Tanmateix s'observa que  $\Delta S_{iso}$  augmenta a mesura que la pressió creix i per tant, l'ideal seria allunyar-se el màxim possible d'aquesta línia de reversibilitat i així aconseguir el cicle més òptim possible.

### 6.4.2. RC (Refrigeration Capacity)

La Refrigeration Capacity és un índex que mesura el quantitat de calor que pot extreure un material en el cicle de refrigeració. Així doncs, com major sigui la RC millor serà el dispositiu de refrigeració. Aquest valor s'obté a partir de la corba  $\Delta S_{iso}$  amb la següent fórmula:

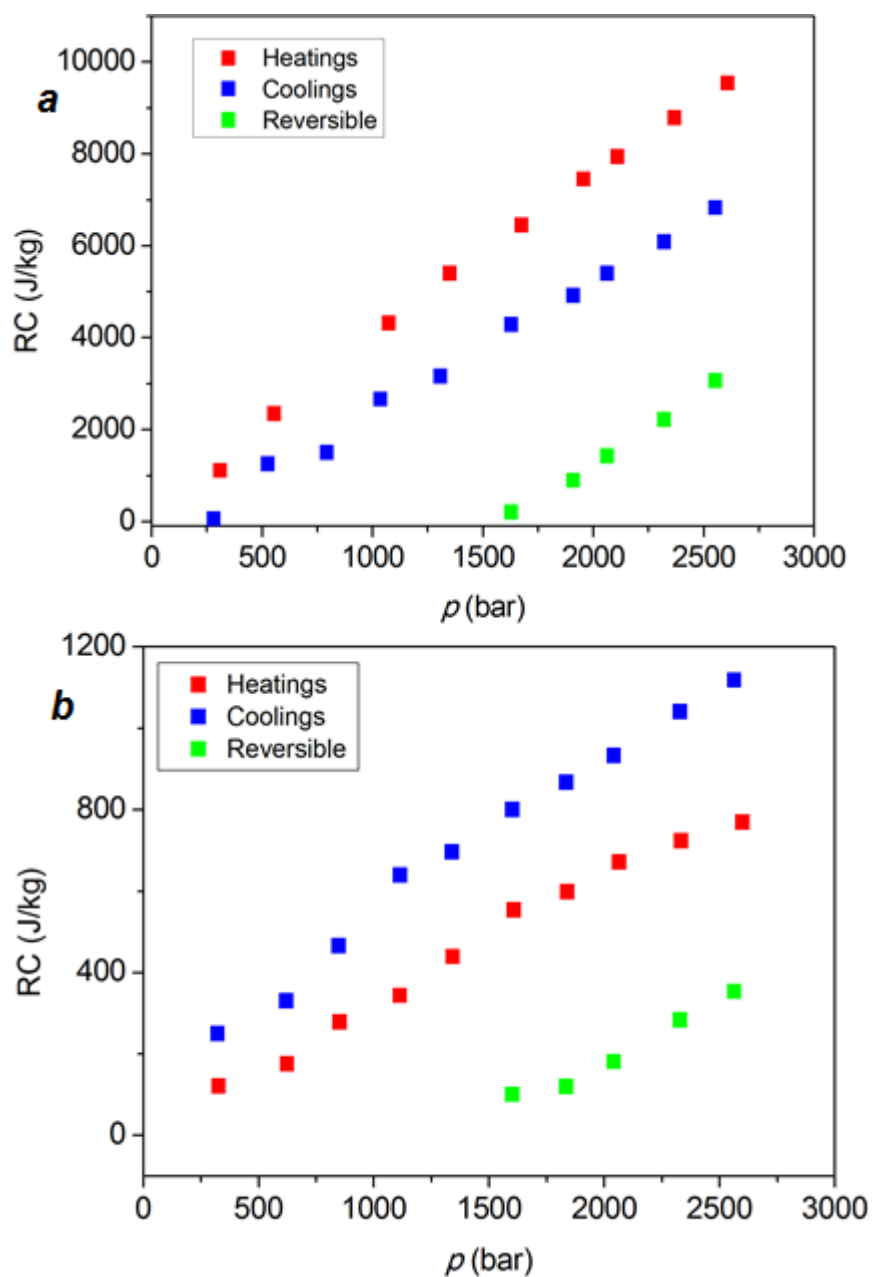
$$RC = \Delta S_{iso}^{max} \cdot FWHM$$

Eq. 6.3

on FWHM (**Full Width at Half Maximum**) és la diferència entre les dues temperatures que tenen una  $\Delta S_{iso\max}/2$ . Per tant, per trobar aquest valor es busca en primer lloc el  $\Delta S_{iso\max}$  per cada pressió. A continuació, es busquen les temperatures a les que  $\Delta S_{iso}$  és la meitat de la màxima i finalment, un cop restades aquestes temperatures, s'aplica la fórmula.

A la taula 8 es mostren els diferents valors obtinguts. Cal destacar que s'ha calculat la RC entre escalfaments (és a dir P<sub>xH</sub>-P<sub>0H</sub>), entre refredaments (P<sub>xH</sub>-P<sub>0C</sub>) i finalment entre els refredaments a alta pressió i l'escalfament a pressió atmosfèrica (P<sub>xH</sub>-P<sub>0H</sub>). Es veu clarament com el cicle real P<sub>xH</sub>-P<sub>0H</sub> té una capacitat energètica de refrigeració molt menor a la que es produiria si es pogués realitzar el cicle entre les dues pressions d'escalfament o les dues de refredament. També és evident que el cicle es torna més eficient a mesura que s'augmenta la pressió (Fig.25a i 25b) i per tant, en les pressions de l'estudi el millor cicle seria entre les pressions atmosfèrica a l'escalfament i a 2500 bar al refredament.

Per últim, es demostra com el 1-adamantanol té una RC molt superior al 2-adamantanol, de l'ordre de 7 vegades superior i per tant es presenta com un millor candidat per utilitzar en un cicle.



**Fig.25** Evolució de la RC en funció de la pressió (a) 1-adamantanol (b) 2-adamantanol

	RC (J/kg)					
	pressió (kbar)	Entre escalfaments PxH-P0H		pressió (kbar)	Entre refredaments PxC-P0C	Cicle real PxC-P0H
1-Adamantanol	0.31	1115		0.28	65	-3992
	0.56	2353		0.53	1260	-2835
		--		0.79	1504	-2579
	1.07	4319		1.04	2665	-1398
	1.35	5401		1.31	3167	-896
	1.68	6454		1.63	4287	208
	1.96	7456		1.91	4923	899
	2.11	7941		2.06	5405	1430
	2.37	8790		2.32	6086	2221
	2.61	9544		2.55	6834	3066
2-Adamantanol	0.33	28		0.32	47	-70
	0.62	38		0.62	58	-64
	0.85	50		0.85	67	-44
	1.11	57		1.11	73	-21
	1.34	59		1.34	73	-8
	1.61	63		1.60	73	16
	1.84	63		1.83	73	26
	2.06	64		2.04	73	35
	2.33	64		2.33	73	46
	2.60	64		2.56	73	52

**Taula 8** Valors de RC entre escalfaments, entre refredaments, cicle real i la última columna correspon al cicle real amb la capacitat calorífica inclosa

## 6.5. Viabilitat econòmica i ambiental

En aquest treball s'han analitzat els efectes barocalòrics en l'estat sòlid de dos derivats dels adamantans tals com l'1-adamantanol i el 2-adamantanol per tal de determinar si són candidats idonis per ser utilitzats en sistemes de refrigeració. L'estudi s'engloba en la investigació, que es troba encara en una fase molt preliminar, d'una nova tecnologia que vol aprofitar aquests grans efectes barocalòrics que s'aconsegueixen en transicions entre fases sòlides per dur a terme el cicle de refrigeració. La idea d'aquesta línia de recerca es presentar-se com una alternativa més sostenible i econòmica a l'actual basada en l'expansió de gasos.

Per tant, en primer lloc és interessant fer una comparativa entre aquestes dues tecnologies posant especial èmfasi en els avantatges i desavantatges entre ambdues. Pel que fa als avantatges, un sistema de refrigeració que utilitzés un refrigerant en estat sòlid seria una energia no contaminant, que no tindria problemes de fuites, emissions, ni gestió de residus i



també els costos de manteniment i instal·lació del circuit de canonades serien molt menors.

Per l'altra banda, els dos principals inconvenients d'aquesta nova tecnologia serien l'obtenció de materials idonis i com dur a terme l'intercanvi de calor entre el sòlid i el fluid de treball. El primer és bàsicament l'objectiu del treball mentre que pel segon hi ha algunes solucions en marxa com ara el disseny d'una cambra estanca amb comportes on mantenir reclus el fluid mentre la mostra s'escalfa o es refreda i un cop ho ha fet obrir-les per a que el fluid circuli. Però, com s'ha comentat abans, els temes de disseny no eren part del treball i conseqüentment no s'han aprofundit en aquest sentit.

### **6.5.1. Impacte ambiental**

El principal motiu que ha dut a la recerca d'una successora a la refrigeració per expansió de gasos és el fet que aquests fluids són molt contaminants. Als inicis de la refrigeració s'usaven com a refrigerants els clorofluorocarbonats (CFC), com per exemple el R22, fins que es va detectar el seu paper nociu en la capa d'ozó i se'n va decidir reduir el seu ús.

Posteriorment es van introduir nous gasos que no afecten la capa d'ozó anomenats hidrofluorocarbonis (HFC) com ara el R-410a. Tanmateix, aquests materials si contribueixen en l'escalfament global de planeta d'una forma alarmant, de fet, es considera que tenen un efecte 2000 vegades superior al CO<sub>2</sub>.

A més, en tractar-se de fluids, la probabilitat de fuites i emissions accidentals és molt més elevada i potencialment problemàtica que en el cas dels sòlids. Aquest és un altre dels motius que impulsen a implantar un altre tipus de sistema en refrigeració.

Els materials del nostre treball consten d'una pols blanca que no emet gasos contaminants i només presenta el mínim risc d'una ingesta accidental. Per tant, són substàncies sense perill i respectuoses amb el medi ambient.

Per tant, és evident que aquesta nova tecnologia de refrigeració mitjançant sòlids suposaria una millora envers l'actual ja que reduiria dràsticament les emissions de gasos contaminants a l'atmosfera.

### **6.5.2. Impacte social**

Des del punt de vista social, el paper essencial dels dispositius de refrigeració en el progrés i la millora de la qualitat de vida és innegable i, per tant, qualsevol millora tecnològica en aquest camp tindria una repercussió positiva per la societat. Sectors i indústries tan importants en l'actualitat com la medicina, l'alimentació i la climatització, es veurien beneficiades per l'aparició d'una nova tecnologia que millorés l'anterior. Aquest fet, a mitjà o llarg termini podria implicar el desenvolupament de noves línies industrials que podrien suposar uns beneficis

econòmics i de creació de llocs de treball. Tanmateix, aquestes consideracions sobre el futur, són difícils de calcular degut a que l'estudi d'aquesta tecnologia es troba en una fase molt inicial.

A més, si a tot el comentat anteriorment, s'hi afegeix que aquesta evolució comportaria un benefici mediambiental com seria el cas de la refrigeració mitjançant materials sòlids, l'impacte en una societat cada vegada més conscienciada en tot el que respecta la contaminació i la cura pel planeta encara seria més rellevant i podria afavorir que fos promoguda i impulsada tant per sectors privats com per administracions públiques.

Per últim, aquest treball també s'emmarca en la recerca i investigació científica, un àmbit sempre beneficiós per la societat i un indicador del potencial d'un país. En el context actual en el que, malauradament, les aportacions econòmiques al I+D són més aviat escasses, l'aparició de nous estudis i línies de recerca amb perspectives d'èxit en el futur com és aquest cas, són sens dubte una bona notícia i un impuls per aconseguir més ajuts per aprofundir en aquestes investigacions.

### **6.5.3. Impacte econòmic**

Finament, degut a que el treball no entra a considerar el disseny dels dispositius ni la viabilitat econòmica d'uns sistemes basats en aquesta tecnologia, a nivell econòmic es detallaran únicament els costos derivats de la realització d'aquest projecte.

Abans de res, cal remarcar que la maquinària usada pertany al departament de Física de la UPC i que s'ha vingut utilitzant els últims anys en contínues investigacions i experiments que han estat publicats en diferents revistes científiques.

A continuació, es desgranen els diferents components que formen part del DTA. A partir dels experiments realitzats s'ha considerat un ús de 10 hores setmanals que equivaldrien a 440 hores l'any tenint en compte els dos mesos de vacances en què la màquina ha estat aturada.

<b>Elements de pressió</b>			
Element	Unitats	Preu/unitat (€/unitat)	Cost (€)
Bomba	1	4796.22	4796.22
Vàlvules regulables	5	508.79	2543.97
Unions en creu	3	188.76	566.28
Fluid: Therm 240	1	84.00	84.00
Sensor d'alta pressió	1	1801.80	1801.80
Pistó de Bridgman			797.76
1. Anell elàstic	25	4.55	113.90
2. Arandela rígida	2	1.72	3.44
3. Rosca	2	2.15	4.30
4. Capil·lar	2	149.30	298.6
5. Unions en creu	2	188.76	377.52
			10590.03
<b>Equip tèrmic</b>			
Element	Unitats	Preu/unitat (€/unitat)	Cost (€)
Controlador	1	2917.2	2917.2
Sonda Pt-100	1	53.20	53.20
Termoparells	3	61.32	183.96
Multímetre	1	1784.64	1784.64
Termo pel gel	1	7	7
			4946
<b>Unitat central</b>			
Element	Unitats	Preu/unitat (€/unitat)	Cost (€)
Bloc Calorimètric	1	205.06	205.06
Mecanitzat del bloc	1	36.90	36.90
Resistències calefactores	1	112.00	112.00
Cel·la			251.20
1. Cilindre Flexible	6	5.58	33.46
2. Funda del termoparell	6	9.70	58.20
3. Unió del termoparell	6	7.29	43.76
4. Cap cònic	6	10.30	61.78
5. Tap del cap	6	9.00	54.00
			605.16

**Taula 9** Costos de l'equip d'alta pressió

Pel que fa al DSC s'ha trobat un preu de 60000 euros. Així doncs, els costos totals aproximats del treball, sense tenir en compte la mà d'obra són els que es mostren a la taula 10.

		COSTOS TOTALS (€)
DTA	EQUIP DE PRESSIÓ	10590.03
	EQUIP TÈRMIC	4946
	UNITAT CENTRAL	605.16
DSC		60000
		76141.16

**Taula 10** Costos totals del projecte

S'ha considerat una vida útil del DTA de 30 anys, és a dir, unes 14400 hores totals descomptant els dos mesos per any de vacances.

Equip	Preu (€)	Amortització (€/hora)	Temps d'ús (h)	Cost (€)
DTA	16414.16	1.14	70	79.79
DSC	60000	12	4	48
TOTAL				127.29

**Taula 11** Costos del projecte

A aquest cost d'amortització dels equips utilitzats s'hi haurien de sumar els materials de laboratori que s'han valorat en 30 euros, així com als recanvis de líquids i subministrament energètic valorats en 100 euros. Així doncs, el preu cost final del projecte és pot aproximar al voltant de 260 euros.

Per últim, cal fer esment que els experiments realitzats en aquest projecte van ser els primers duts a terme a la nova ubicació del Grup de Caracterització de Materials del Departament de Física (Escola d'Enginyeria de Barcelona Est).

## 7. Conclusions

Un cop realitzats els experiments i analitzades les dades, es pot concloure que s'han obtingut resultats satisfactoris en les dues mostres estudiades i que s'han constatat grans efectes barocalòrics tant en el 1-adamantanol com en el 2-adamantanol.

En primer lloc, els valors trobats tant d'entalpia com d'entropia de la transició corresponen amb els d'estudis anteriors i per tant, reafirmen la validesa dels resultats d'aquest treball. Cal destacar que, tot i que s'ha trobat el pic de menor tamany esperat en el 2-adamantanol i s'han estudiat les seves propietats, el seu valor energètic era tan petit (20-30 J/(K·kg)) que no s'ha considerat per fer el cicle de refrigeració.

En segon lloc, s'ha evidenciat que els dos derivats dels adamantans estudiats compleixen els requeriments desitjats inicialment en termes d'una gran variació d'entropia a la transició  $\Delta S_t \sim 10\text{-}50 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$  (1-adamantanol 193-198 J/(K·kg) i 2-adamantanol 48-58 J/(K·kg)), una gran variació de temperatura adiabàtica  $\Delta T \sim 5\text{--}15\text{K}$  a 2500 bar (1-adamantanol 9.5 K i 2-adamantanol 3.9) i una gran  $dT/dp \sim 3\text{-}15 \text{ K}/\text{kbar}$  (1-adamantanol 17.5 i 2-adamantanol 5.3 K). També presenten una transició estreta  $\sim 3\text{-}10 \text{ K}$  (1-adamantanol  $>11 \text{ K}$  i 2-adamantanol 7-9 K) i una baixa histèresi (1-adamantanol 17.5 K i 2-adamantanol 0.5 K).

En aquest sentit, s'observen especialment destacables els grans valors energètics trobats per l'1-adamantanol, de l'ordre de quatre vegades superiors al 2-adamantanol, que superen amb escreix els valors considerats com satisfactoris. Malgrat la gran histèresi de l'1-adamantanol els resultats finals segueixen sent molt superiors al 2-adamantanol.

D'altra banda, els dos materials presenten un efecte barocalòric convencional com així ho demostra el pendent positiu de la recta  $dT/dp$  que, tal com prediu l'equació de Clausius-Clapeyron, implica un canvi de volum positiu en transicions d'escalfament tal i com s'ha comprovat en aquest estudi.

També, s'ha posat de manifest el paper que juguen la histèresi i la reversibilitat a l'hora de disminuir l'àrea del cicle i en conseqüència la capacitat de refrigeració del dispositiu de refrigeració. Per una banda, la influència de la histèresi es veu en les diferències entre els valors calculats de RC entre cicles ideals (escalfaments – escalfament a  $p_{\text{atm}}$ ) i el cicle real que fa la substància (refredaments - escalfament a  $p_{\text{atm}}$ ). I per l'altra, en els dos materials d'estudi s'ha comprovat que fins als 1500 bar no s'aconsegueix una reversibilitat del cicle i que per tant, aquesta és la mínima diferència de pressions que s'ha d'assegurar per implementar la màquina. Malgrat això, també queda palesa la necessitat d'allunyar-se d'aquesta pressió frontera cap a pressions més elevades per obtenir un cicle més energètic.

Per últim, els valors de la RC es veuen afectats per la capacitat calorífica del material ja que

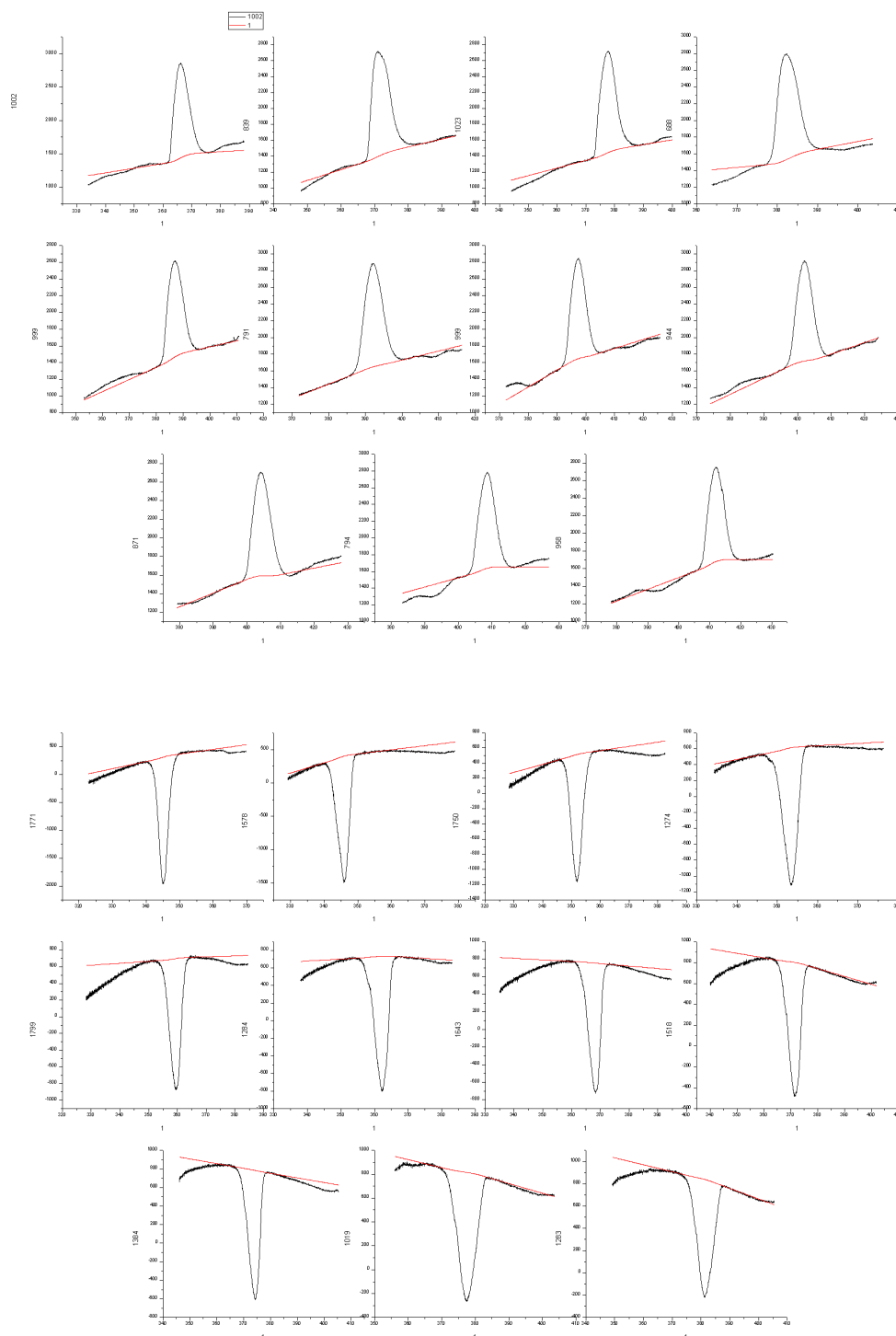
el fan més petit. En conseqüència, a l'hora de dissenyar un dispositiu de refrigeració amb aquests materials s'haurà de considerar la capacitat calorífica per obtenir la capacitat refrigeradora real de la màquina. A més s'observa que els valors màxims s'obtenen entre les pressions de 2500 i 0 bar, que eren les màximes del nostre experiment, i aquest fet podria indicar que si és possible assolir pressions més elevades que aquests 2500 bar, a un cost energètic i econòmic assumible, la potència del dispositiu seria superior.

Així doncs, es pot concloure que els dos materials estudiats es presenten com a possibles candidats per ser usats com a substància sòlida per efectuar el cicle en dispositius refrigerants. Tanmateix, les propietats, els valors energètics i barocalòrics de l'1-adamantanol són molt superiors als del 2-adamantanol i per tant, a partir de les dades recollides en aquest treball, semblaria el material amb més possibilitats d'èxit. Aquest fet porta a la necessitat de profunditzar l'estudi de l'1-adamantanol com a refrigerant ja que presenta unes qualitats molt prometedores.

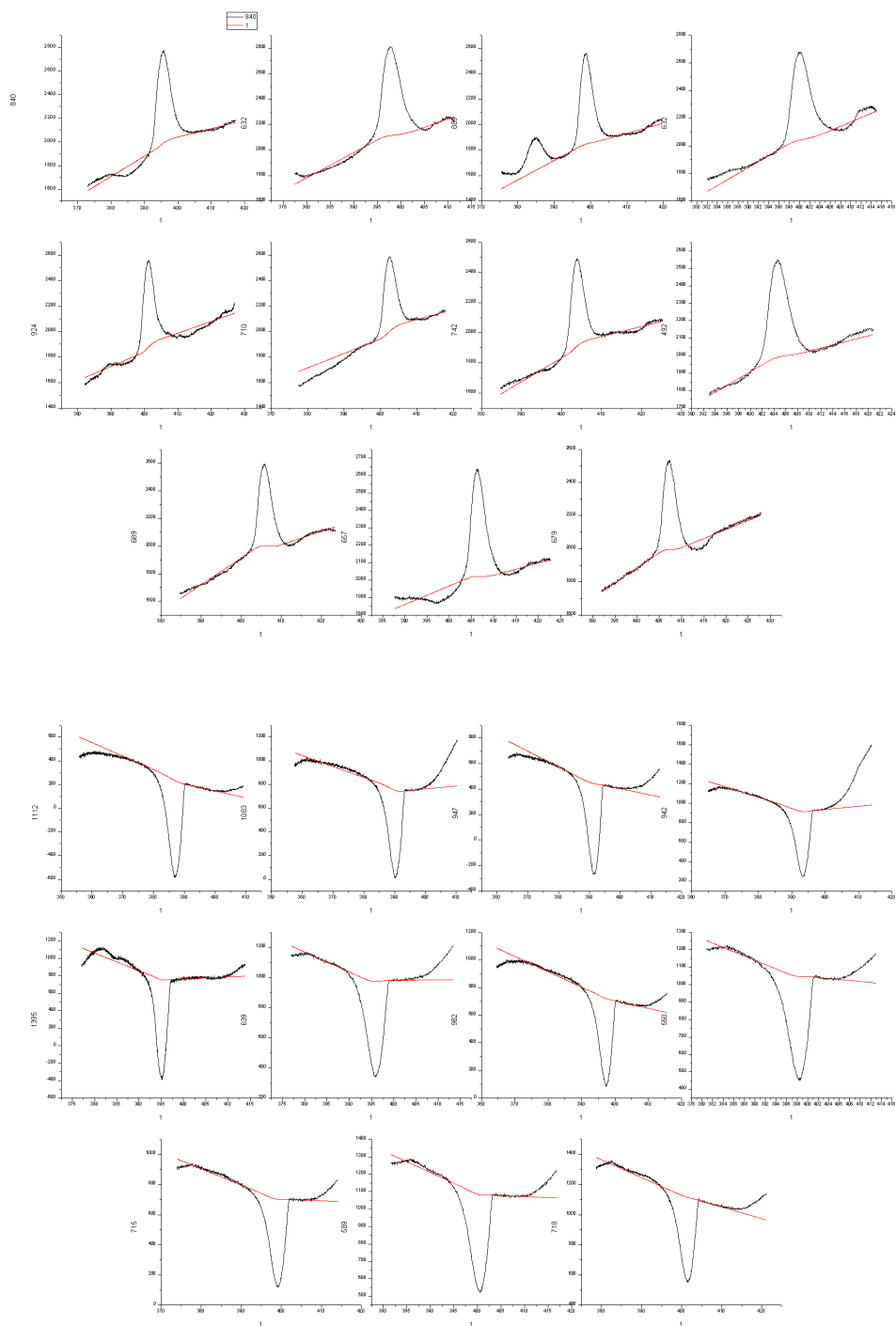
## 8. Annex

### Annex 1: Línies de base de la integració de pics

#### 1-adamantanol

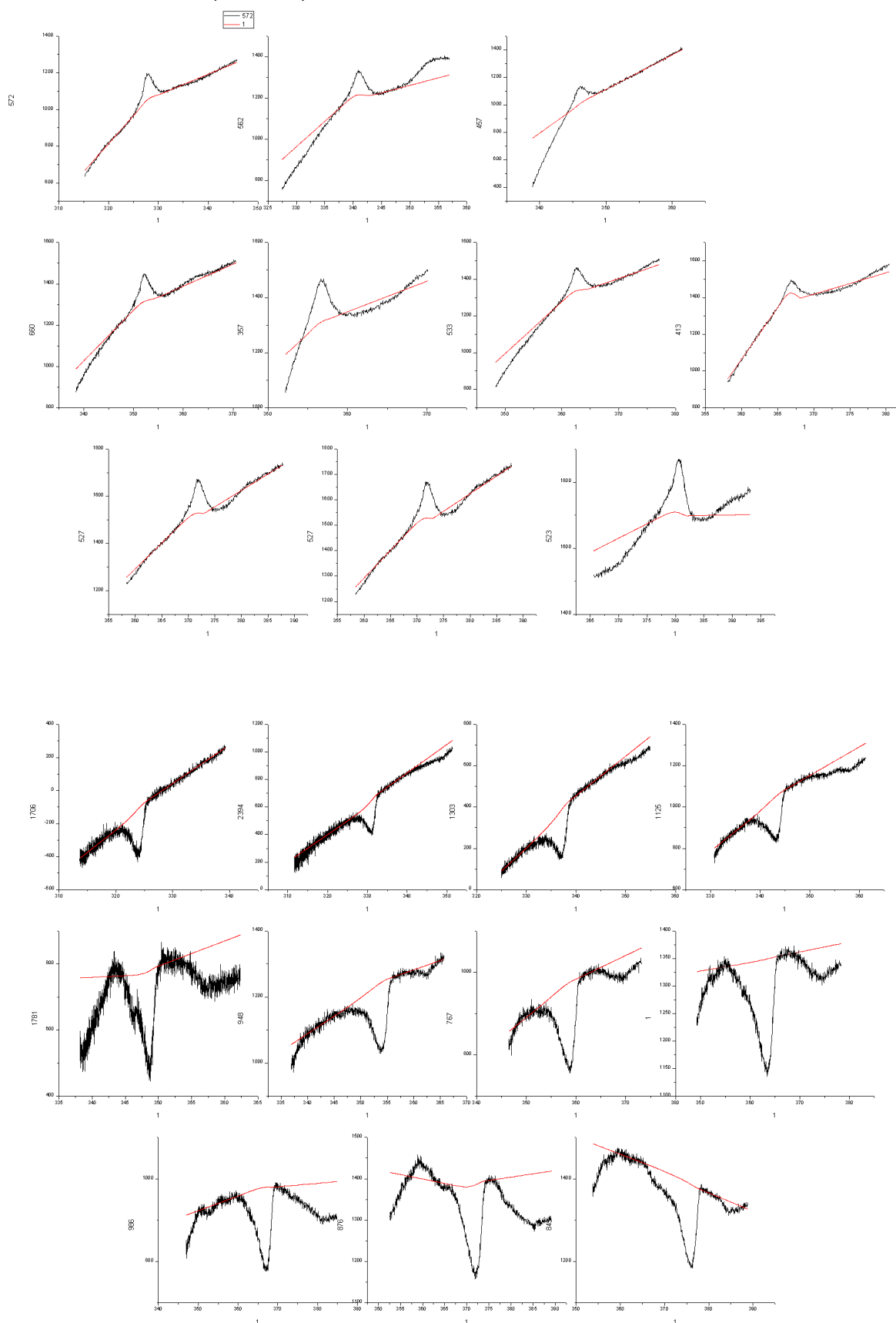


## 2-adamantanol (fase II-I)



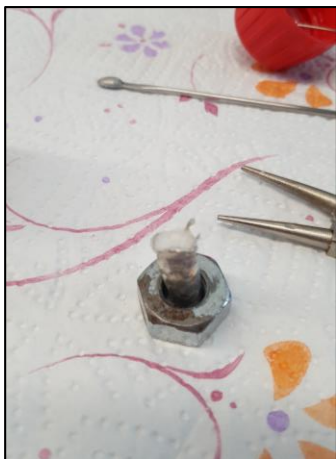


## 2-adamentanol (fase III-II)

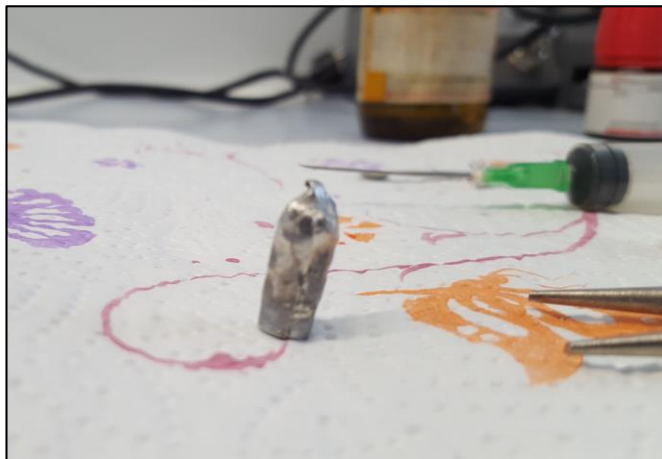


## Annex 2: Fotografies de les càpsules

### Càpsula DTA



*Càpsula DTA en procés*



*Càpsula DTA completada*

### Càpsula DSC



### Annex 3: Càlcul dels paràmetres de calibratge

Material	Recta ( $y=a+b\cdot x$ )	a	b	T1
CuNiAlB	y (entalpia no calibrada)	23,130	-0,00205	444.2
	z (entropia no calibrada)	0,05176	-0,000004563	
CuZnI	Recta ( $y=a+b\cdot x$ )	a	b	T2
	y (entalpia no calibrada)	13.05	-0.03	320.80
	z (entropia no calibrada)	0.04	0.00	

Valors calibratge	Recta ( $y=a+b\cdot x$ )	m	n	m'	n'
	y (entalpia no calibrada)	-13,134370	0,081647	-0,00449778	0,0000055105
	z (entropia no calibrada)	0,0099318	0,0000942	-0,00001915	0,0000000328

## Agraïments

M'agradaria agrair en especial al Professor Pol Lloveras per la gran dedicació i per l'atenció que ha mostrat en tot moment respecte el treball. També per la seva disposició total a resoldre qualsevol dubte sorgit. D'altra banda, agrair al Professor Josep Lluís Tamarit l'oportunitat de fer el projecte en el seu grup de treball. Per últim, donar les gràcies a aquelles persones que han dedicat temps per ajudar-me a portar a terme aquest treball.

## Bibliografia

- [1] MAÑOSA, L.I., PLANES, A. *Materials with giant mechanocaloric effects: Colling by strength. Advanced Materials*. 2017. Doi: 10.1002/adma.201603607
- [2] STERN-TAULATS, E., GRÀCIA-CONDAL, A., PLANES, A., LLOVERAS, P., BARRIO, M., TAMARIT, J.L., PRAMANICK, S., MAJUMDAR, S., MAÑOSA, L. *Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in  $Fe_{49}Rh_{51}$ . Applied physics letters*. Vol. 107, 2015.
- [3] STERN-TAULATS, E. *Barocaloric effect in  $BaTiO_3$ . (Tesis de màster). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2012*.
- [4] MAÑOSA, L., GONZÁLEZ-ALONSO, D., PLANES, A., BARRIO, M., TAMARIT, J.L., TITOV, I.S., ACET, M., BHATTACHARYYA, A., MAJUMDAR, S. *Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound. Nature Communications*, 2011 Doi: 10.1038/ncomms1606
- [5] LLOVERAS, P., STERN-TAULATS, E., BARRIO, M., TAMARIT, J.L., CROSSLEY, S., LI, W., POMJAKUSHIN, V., PLANES, A., MAÑOSA, L., MATHUR, N.D., MOYA, X. *Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulphate. Nature Communications*. 2015 Doi: 10.1038/ncomms9801.
- [6] MAÑOSA, L., GONZÁLEZ-ALONSO, D., PLANES, A., BONNOT, E., BARRIO, M., TAMARIT, J.L., AKSOY, S., ACET, M. *Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. Nature Material*. Vol. 9, 2010 Doi: 10.1038/ncomms1606.
- [7] MOYA, X., KAR-NARAYAN, S., MATHUR, N.D. *Caloric materials near ferroic phase transitions. Nature Material*. Vol. 13, 2014 Doi: 10.1038/nmat3951.
- [8] STERN-TAULATS, E., PLANES, A., LLOVERAS, P., BARRIO, M., TAMARIT, J.L., PRAMANICK, S., MAJUMDAR, S., FRONTERA, C., MAÑOSA, L. *Barocaloric and magnetocaloric effects in  $Fe_{49}Rh_{51}$ . Physical Review B*. Vol. 89, 2014. Doi: 10.1103/PhysRevB.89.214105
- [9] SALMAN, R.S., ABAS, K.F. *Thermal behaviour of 2-hydroxyadamantane. Thermochim Acta*. Vol. 136, 1988, p.81-85
- [10] SALMAN, R.S., ABAS, K.F. *Thermal behaviour of 2-hydroxyadamantane. Thermochim Acta*. Vol. 142, 1989, p.245-249
- [11] CHARAPENNIKAU, M.B., BLOKHIN, A.V., KABO, A.G., KABO, G.J. *The heat capacities and parameters of solid phase transitions and fusion for 1- and 2-adamantanols. The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 35, 2003, p. 145-157.
- [12] EMRE, B., YÜICE, S., STERN-TAULATS, E., PLANES, A., FABBRICI, F., ALBERTINI, F., MAÑOSA, L. *Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys, Journal of Applied Physics*. Vol. 113, 213905, 2013 .

MOYA, X. *Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tipus Heusler. (Tesis doctoral). Universitat de Barcelona, 2008.*

LLOVERAS, P, no publicat